

**BEITRÄGE ZUR METALL- UND NICHTMETALLCHEMIE
EINES TETRAFUNKTIONELLEN ORGANOPHOSPHINS**

von

Manfred Thierling

aus

Danzig-Langfuhr

1973 # 149

BEITRÄGE ZUR METALL- UND NICHTMETALLCHEMIE EINES TETRAFUNKTIONELLEN ORGANOPHOSPHINS

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Manfred Thierling

aus

Danzig-Langfuhr

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 7. Februar 1973

Dekan: Professor Dr. W. Heumann

1. Berichterstatter: Privatdozent Dr. J. Ellermann

2. Berichterstatter: Professor Dr. K. Brodersen

Nichts schwerer.

als bedeutende Gedanken so auszudrücken,

daß jeder sie verstehen muß.

Schopenhauer

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter der Leitung von
Herrn Privatdozent Dr. J. Ellermann
ausgeführt.

Herrn Privatdozent Dr. J. Ellermann gilt mein Dank für
die Diskussion der IR- und Massenspektren.

Herrn Privatdozent Dr. K. Geibel vom Institut für Organische Chemie danke ich für die Aufnahme und Diskussion der ^1H -Kernresonanz-Spektren; ebenfalls danke ich Herrn Dipl.-Chemiker M. Hempel vom gleichen Institut für die Aufnahme der Massenspektren.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
A) ALLGEMEINER TEIL	1
I) Einleitung	1
II) Das tetratertiäre Phosphin $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$...	7
III) Zur Darstellung von Alkalimetallphosphiden aus tertiären Phosphinen	15
1) Die Reduktion von Tetrakis(diphenylphos- phinomethyl)methan mit Natrium in flüssi- gem Ammoniak	16
a) Darstellung von Tetrakis(natriumphenyl- phosphinomethyl)methan-4-Tetrahydrofuran	16
b) Zum Mechanismus der Phenylabspaltung ...	18
c) Adduktbildung mit dem Solvens	18
IV) Phosphine und ihre Addukte mit CS_2	19
1) primäre Phosphine	20
2) sekundäre Phosphine	20
3) tertiäre Phosphine	20
4) Organomonophosphide	21
V) Die Umsetzung von Tetrakis(natriumphenylphos- phinomethyl)methan-4-Tetrahydrofuran mit CS_2 in Argonatmosphäre	21
VI) Die Umsetzung von Tetrakis(natriumphenylphos- phinomethyl)methan-4-Tetrahydrofuran mit ele- mentarem Schwefel	30

VII) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)Na \cdot THF]_4$ mit Methyljodid	40
VIII) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)Na]_4$ mit Ammoniumbromid (Molverhältnis 1 : 4)	45
IX) Weitere Derivate des $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit Phosphor in der Oxidationsstufe +V	48
1) Tetrakis(diphenylphosphorylmethyl)methan	48
a) Das Massenspektrum von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$	49
2) Das chemische Verhalten von Triorgano- phosphinoxiden	54
a) Bildung von Additionsverbindungen	54
3) Darstellung und chemisches Verhalten von Triorganodihalogenophosphoranen	56
a) Triorganodichlorophosphorane durch Chlorierung tertiärer Phosphine mit Phosgen	57
b) Zur Konstitution der Triorganodihaloge- nophosphorane	58
4) Die Darstellung von $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$ durch Phosgenbehandlung des tetratertiären Phosphins $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$	59
X) Halogeno-Eisen-Komplexe mit den Liganden $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$ und $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$	62
1) Einleitung	62
2) Umsetzungen	64
3) Leitfähigkeiten	68

4) IR-Spektren	73
5) Massenspektren	81
a) Massenspektrum von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$ $\cdot 2 FeCl_3$	81
b) Massenspektrum von $[(C_6H_5)_2PCH_2]_2 C[CH_2P(Cl)(C_6H_5)_2]_2^{2+} 2 [FeCl_4]^-$	86
c) Massenspektrum von $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$ $\cdot 4 FeCl_3$	86
6) Mößbauerspektren	92
7) Magnetismus von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 FeCl_3$..	96
XI) Halogeno-Zinn-Komplexe mit den Liganden $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$ und $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$	98
1) Vorbemerkungen	98
2) Umsetzungen	99
3) Leitfähigkeiten und IR-Spektren	101
4) Massenspektrum von $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 SnCl_4$	107
XII) Halogeno-Antimon-Komplexe mit den Liganden $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$ und $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$	109
1) Die Umsetzung von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$ mit $SbCl_5$	109
2) Die Umsetzung von $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$ mit $SbCl_5$	110
3) IR-Spektren	111
B) EXPERIMENTELLER TEIL	115
I) Allgemeine Vorbemerkungen	115
1) Arbeitsmethodik	115
2) Bemerkungen zu den Messungen	115

3) Bemerkungen zu den Analysen	116
II) Darstellung der Ausgangsverbindungen	117
III) Beschreibung der Versuche	118
1) Die Darstellung von Tetrakis(natriumphenylphosphinomethyl)methan-4-Tetrahydrofuran	
$C[CH_2P(C_6H_5)Na \cdot THF]_4$	118
2) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)Na \cdot THF]_4$ mit Schwefelkohlenstoff (Molverhältnis 1 : 4) bei 60° in Argonatmosphäre	119
3) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)Na \cdot THF]_4$ mit elementarem Schwefel	121
4) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)Na \cdot THF]_4$ mit CH_3J ..	122
5) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)Na]_4$ mit Ammoniumbromid (Molverhältnis 1 : 4)	123
6) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)H]_4$ mit Methyljodid ..	125
7) Die Darstellung von $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$	127
8) Die Darstellung von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 FeCl_3$..	128
9) Die Darstellung von	
$[(C_6H_5)_2PCH_2]_2 C[CH_2P(Cl)(C_6H_5)_2]_2^{2+} 2 [FeCl_4]^-$..	129
10) Die Darstellung von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 4 FeCl_3$..	130
11) Die Darstellung von $C[CH_2P(Cl)(C_6H_5)_2]_4^{4+} 4 [FeCl_4]^-$..	131
12) Die Darstellung von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 SnCl_4$..	132
13) Die Darstellung von $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 SnCl_4$..	133
14) Die Darstellung von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 4 SbCl_5$..	135
15) Die Darstellung von $C[CH_2P(Cl)(C_6H_5)_2]_4^{4+} 4 [SbCl_6]^-$..	136
C) ZUSAMMENFASSUNG	137

A) ALLGEMEINER TEIL

I) Einleitung

Polytertiäre Phosphine, die als mehrzählige Chelatbildner fungieren, sind für den Koordinationschemiker von größtem Interesse wegen neuer Möglichkeiten zur Stabilisierung ungewöhnlicher Koordinationszahlen, Oxidationsstufen und Spin-zuständen. Weiter können derartige polytertiäre Phosphine unter Umständen Übergangsmetallkomplexe mit neuartigen katalytischen Eigenschaften bilden.

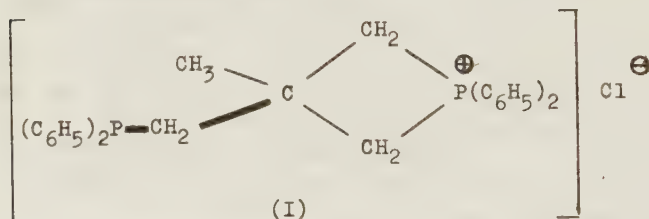
Bisher gelang die Darstellung der meisten polytertiären Phosphine durch Umsetzung von organischen Polyhalogeniden mit Alkalimetalldialkyl- bzw. -diarylphosphiden. Im einzelnen wurde u.a. dargestellt das häufig untersuchte 1,2-Bis-(diphenylphosphino)äthan $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$, das leicht durch Umsetzung von 1,2-Dichloräthan mit Lithiumdiphenylphosphid in Tetrahydrofuranlösung zugänglich ist ¹⁾.

Auf ähnliche Weise stellt man die ungesättigten, ditertiären Phosphine cis- und trans-1,2-Bis(diphenylphosphino)äthylen $(C_6H_5)_2PCH=CHP(C_6H_5)_2$ durch stereospezifische Reaktionen von cis- bzw. trans-1,2-Dichloräthen mit Lithiumdiphenylphosphid dar ²⁾. Das tritertiäre Phosphin $CH_3C[CH_2P(C_6H_5)_2]_3$ gewinnt man durch Umsetzung des Trichlorids $CH_3C[CH_2Cl]_3$ mit Natriumdiphenylphosphid in flüssigem Ammoniak und THF ¹⁾.

1) J. Chatt u. F. A. Hart, J. chem. Soc. [London] 1960, 1378.

2) A. M. Aguiar u. D. Daigle, J. Amer. chem. Soc. 86, 2299 (1964).

Bei der Darstellung dieses dreizähligen Phosphins treten insofern Schwierigkeiten auf, als daß die Ausbeuten an $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ sehr gering sind. Die Reaktion von $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{Cl}]_3$ mit einer ungenügenden Menge Natriumdiphenylphosphid führt nämlich zur Bildung eines Salzes vom Typ (I),

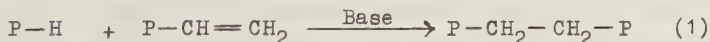


statt zum gewünschten tertiären Phosphin ³⁾. Ähnliche Schwierigkeiten treten auch bei der Darstellung des tertiären Phosphins $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ aus $\text{C}[\text{CH}_2\text{Br}]_4$ und Natriumdiphenylphosphid auf ⁴⁾. Man beobachtet nämlich, daß neben dem vierzähligen Phosphinliganden auch in beträchtlicher Menge ein bisher nicht näher charakterisiertes Öl entsteht. Läßt man dieses Öl mehrere Monate stehen, so kristallisiert aus diesem Diphenylphosphinsäureanhydrid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ aus. Seine Isolierung und sein Massenspektrum werden später besprochen. Die zuletzt genannten Ergebnisse zeigen, daß diese Synthesetechnik auf komplizierter gebaute polytertiäre Phosphine nicht weiter

3) D. L. Berglund u. D. W. Heek, J. Amer. chem. Soc. 90, 518 (1968); Inorg. Chem. 8, 2602 (1969).

4) J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966);
J. Ellermann, H. Behrens, H. Dobrzanski u. F. Poersch,
Z. anorg. allg. Chem. 361, 306 (1968).

auszudehnen ist, da einerseits entsprechend höhere Polyhalogenide nur schwer zugänglich sind, und zum anderen, solche Polyhalogenide mit Alkalimetalldialkyl- bzw. -diarylphosphiden sich nur unvollständig umsetzen. Obige Erwägungen weisen auf die Notwendigkeit hin, eine neue Darstellungsmethode für polytertiäre Phosphine zu entwickeln, um die Reaktionen von Alkalimetalldialkyl- (aryl-)phosphiden mit organischen Polyhalogeniden zu ergänzen. In neuerer Zeit konnte King ⁵⁾ neuartige polytertiäre Phosphine durch Addition von P-H-Bindungen an die CC-Doppelbindungen von Vinylphosphinen in Gegenwart einer Base, wie Phenyllithium oder Kalium-tert.-butylat gemäß Gleichung (1) darstellen.



So erhält man beispielsweise $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ durch Reaktion von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-H}$ mit Diphenylvinylphosphin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-CH=CH}_2$. Dabei sind die Vinylphosphorderivate, die zu solchen Synthesen benötigt werden, leicht erhältlich durch Reaktion der entsprechend substituierten Phosphor(III)-halogenide mit Vinylmagnesiumbromid ⁶⁾. Phosphor-Wasserstoff-Bindungen gehen bekanntlich unter Basenkatalyse leicht Additionsreaktionen mit aktivierten olefinischen CC-Doppelbindungen ein ⁷⁾.

5) R. B. King u. P. N. Kapoor, J. Amer. chem. Soc. 93, 4158 (1971).

6) L. Maier, D. Seyferth, F. G. A. Stone u. E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. 79, 5884 (1957).

7) L. Horner, H. Hoffmann u. P. Beck, Chem. Ber. 91, 1583 (1958).

In der vorliegenden Arbeit soll vorwiegend die organische Chemie des $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ eingehender beschrieben und seine Derivate z. T. komplexchemisch untersucht werden. Zunächst sollen einige Begriffe zur Nomenklatur erläutert werden.

Der Begriff "Zähnigkeit" bedeutet die Gesamtzahl der vorhandenen Donoratome in einem als Komplexligand fungierenden Molekül.

Unter "funktionell" soll die Zahl der koordinierenden Donoratome verstanden werden.

Die Begriffe "monometallisch, bimetallisch, trimetallisch" usw., geben die Zahl der koordinierten Metallatome bzw. -ionen an.

Für den vierzähnigen Komplexliganden $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ ergeben sich daher die folgenden Koordinationsmöglichkeiten:

monofunktionell-monometallisch (II a), bifunktionell-monometallisch (II b), trifunktionell-monometallisch (II c); bifunktionell-bimetallisch (II d), trifunktionell-bimetallisch (II e), tetrafunktionell-bimetallisch-bichelatisch (II f), tetrafunktionell-bimetallisch-monochelatisch (II g); trifunktionell-trimetallisch (II h), tetrafunktionell-trimetallisch (II i); tetrafunktionell-tetrametallisch (II j).

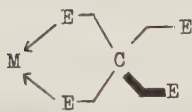
Beispiele konnten bisher gefunden werden für die Reaktionsweisen (II b) ⁸⁾,

8) J. Ellermann u. W. H. Gruber, Z. Naturforsch. 23 b, 1307 (1968).

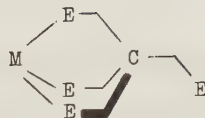
1 Metall



(II a)

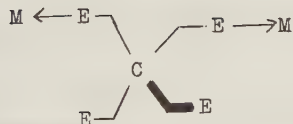


(II b)

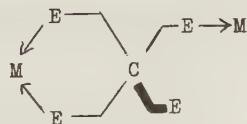


(II c)

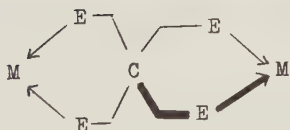
2 Metalle



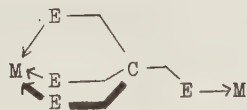
(II d)



(II e)

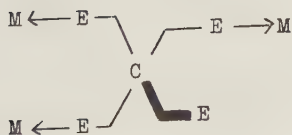


(II f)

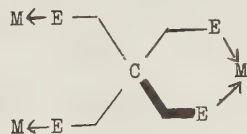


(II g)

3 Metalle

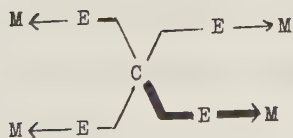


(II h)



(II i)

4 Metalle



(II j)

M = Metalle

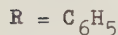
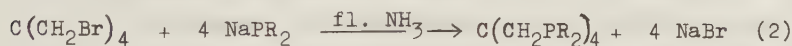
E = P, As

(II c) 4, 9-14), (II f) 9, 15-22) und (II j) 23).

-
- 9) J. Ellermann u. K. Dorn, Z. Naturforsch. 20 b, 920 (1965).
 - 10) J. Ellermann u. W. H. Gruber, Angew. Chem. 80, 115 (1968);
Angew. Chem. Internat. Edit. 7, 129 (1968).
 - 11) J. Ellermann, H. Behrens u. H. Dobrzanski, Z. Naturforsch.
23 b, 560 (1968).
 - 12) J. Ellermann u. W. H. Gruber, Z. anorg. allg. Chem. 364,
55 (1969).
 - 13) J. Ellermann u. W. Uller, Chem. Ber. 103, 3932 (1970).
 - 14) J. Ellermann u. W. Uller, Z. Naturforsch. 25 b, 1353
(1970).
 - 15) J. Ellermann u. K. Dorn, J. organometall. Chem. 6, 157
(1966).
 - 16) J. Ellermann u. K. Dorn, Angew. Chem. 78, 547 (1966).
 - 17) J. Ellermann u. W. H. Gruber, Z. Naturforsch. 22 b, 1248
(1967).
 - 18) J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 101, 643 (1968).
 - 19) J. Ellermann u. D. Schirmacher, Z. anorg. allg. Chem. 360,
191 (1968).
 - 20) J. Ellermann u. W. H. Gruber, Chem. Ber. 101, 3234
(1968).
 - 21) J. Ellermann u. D. Schirmacher, Chem. Ber. 102, 297
(1969).
 - 22) J. Ellermann u. W. Uller, Z. Naturforsch. 25 b, 756
(1970).
 - 23) J. Ellermann u. W. Uller, Z. Naturforsch. 25 b, 1180
(1970).

II) Das tetratertiäre Phosphin $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$

Zur Darstellung von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan wird Pentaerythrittetrabromid $C(CH_2Br)_4$ ²⁴⁾ mit Natriumdiphenylphosphid $(C_6H_5)_2PNa$ im Molverhältnis 1 : 4 in flüss. Ammoniak umgesetzt Gl. (2) ⁴⁾.



Neben $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$, dessen Massenspektrum und Fragmentierungsschema auf S. 9 mitgeteilt wird, entsteht bei dieser Reaktion, wie schon eingangs erwähnt, in beträchtlicher Menge ein Öl, das bisher noch nicht eingehender untersucht wurde. Es liegt die Vermutung nahe, daß darin mehrere Organophosphinkomponenten enthalten sind. Bisher konnte daraus lediglich Diphenylphosphinsäureanhydrid als eine Komponente isoliert werden ^{25,26)}. Es kristallisiert nämlich nach ca. dreimonatigem Stehen aus. Zu seiner Reingewinnung wird das restliche Öl abdekantiert und die Kristalle mit absolutem Äthanol intensiv ausgewaschen. $(C_6H_5)_2P(O)-O-P(O)(C_6H_5)_2$ wurde auf Grund seines Massenspektrums identifiziert. Dieses Massenspektrum ist mit seinen Fragmentierungen in Tabelle (II) wiedergegeben; auf seine analytische und

24) H. B. Schurink, W. H. Carothers u. M. L. Mc Ewen, Org. Syntheses Coll. Vol. 2, 476 (1948).

25) K. Moedritzer, J. Amer. chem. Soc. 83, 4381 (1961).

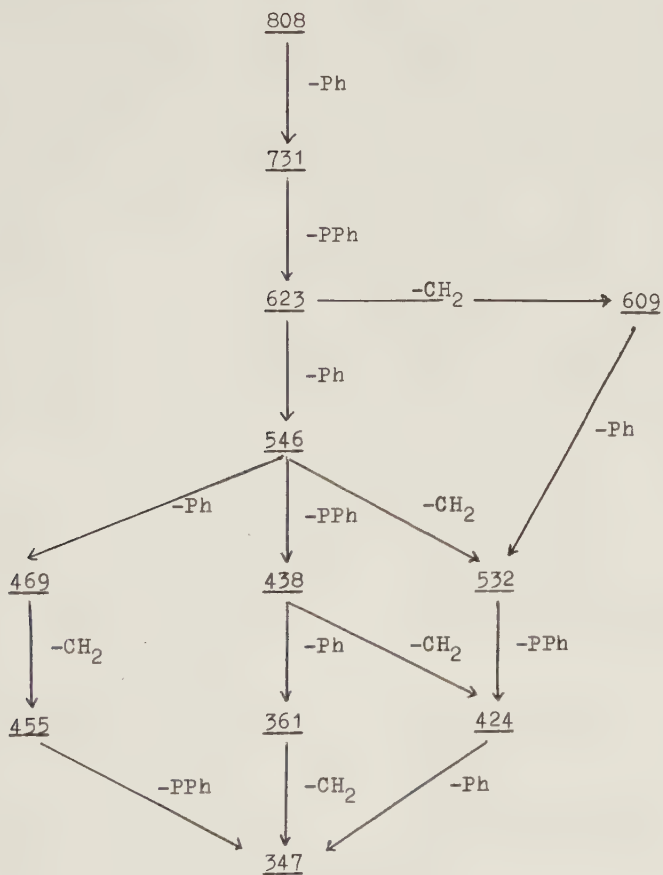
26) N. Kreutzkamp u. H. Schindler, Arch. Pharmaz. 293, 296 (1960).

IR-spektroskopische Charakterisierung wurde verzichtet, da hierüber bereits eingehend von Lindner et al. ²⁷⁾ berichtet wurde.

Die Herkunft des Sauerstoffes im Diphenylphosphinsäureanhydrid ist nicht gänzlich klar, da die Darstellung der Verbindung in Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde und auch das Lösungsmittel Tetrahydrofuran absolutiert und stickstoffgesättigt war. Für die Bildung der Verbindung wird daher eine autokatalytische Zersetzung des THF unter Eliminierung von Sauerstoff postuliert.

27) E. Lindner u. K. M. Matejcek, Z. anorg. allg. Chem. 376, 28 (1970).

Fragmentierungsschema von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ ($m/e = 808$)



Ph: $m/e = 77$; PPh: $m/e = 108$; PPh₂: $m/e = 185$; Ph = C₆H₅

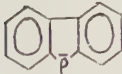
Tabelle (1)

50 eV-Massenspektrum von C $\left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_4$

<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2 \quad \diagup \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2 \quad \diagdown \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \end{array}^+$	808	0,6
$\begin{array}{c} \text{PhP}-\text{CH}_2 \quad \diagup \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2 \quad \diagdown \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \end{array}^+$	731	33,3
$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{P} \quad \diagup \quad \text{CH}_2 \quad \diagup \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \text{Ph}_2\text{P} \quad \diagdown \quad \text{CH}_2 \quad \diagdown \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \end{array}^+$	623	6,6
$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{P} \quad \diagup \quad \text{CH}_2 \quad \diagup \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \text{CH}_2 \quad \diagdown \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \end{array}^+$	609	1,3
$\begin{array}{c} \text{PhP} \quad \diagup \quad \text{CH}_2 \quad \diagup \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \text{CH}_2 \quad \diagdown \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \end{array}^+$	546	3,3
$\begin{array}{c} \text{PhP} \quad \diagup \quad \text{CH}_2 \quad \diagup \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \text{CH}_2 \quad \diagdown \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \end{array}^+$	532	5,5
$\begin{array}{c} \text{PhP} \quad \diagup \quad \text{CH}_2 \quad \diagup \quad \text{CH}_2-\text{PPh} \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \text{CH}_2 \quad \diagdown \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \end{array}^+$	469	29,0
$\begin{array}{c} \text{PhP} \quad \diagup \quad \text{CH}_2 \quad \diagup \quad \text{CH}_2-\text{PPh} \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \text{CH}_2 \quad \diagdown \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \end{array}^+$	455	2,6
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \diagup \quad \text{CH}_2 \quad \diagup \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \text{CH}_2 \quad \diagdown \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \end{array}^+$	438	1,3
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C} \quad \diagup \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \end{array}^+$	424	7,0
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \diagup \quad \text{CH}_2 \quad \diagup \quad \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \text{CH}_2 \quad \diagdown \quad \text{CH}_2-\text{PPh} \end{array}^+$	361	7,0

Fortsetzung von Tabelle (I)



<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
$\text{CH}_2=\text{C} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{PPh} \\ \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \end{cases}^+$	347	37,0
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CH} \end{array} \text{C} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{PPh}_2 \\ \text{CH}-\text{Ph} \end{cases}^+$	327	22,0
PPh_3^+	262	91,0
$(\text{CH}_3)_2\text{PPh}_2^+$	215	20,6
$\text{CH}_3\text{PPh}_2^+$	200	33,0
PPh_2^+	185	50,0
 $^+$	183	100,0

$\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$

Fragmentierungsschema von $(C_6H_5)_2P(O)-O-P(O)(C_6H_5)_2$

(m/e = 418)

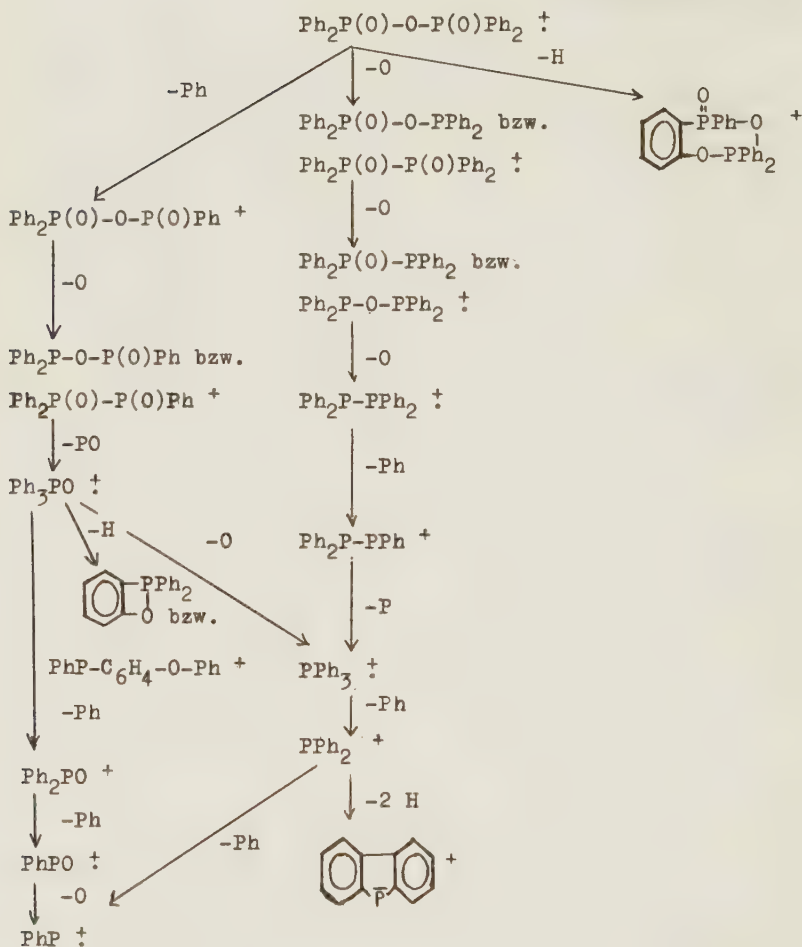
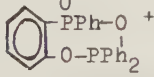
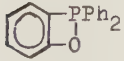


Tabelle (II)

70 eV-Massenspektrum von Diphenylphosphinsäureanhydrid

(Quellentemp. 4 Amp.)

(Ph = C₆H₅)

<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
Ph ₂ P(O)-O-P(O)Ph ₂ ⁺	418	1,4
 ⁺	417	1,4
Ph ₂ P-O-P(O)Ph ₂ bzw. Ph ₂ P(O)-P(O)Ph ₂ ⁺	402	0,9
Ph ₂ P-O-PPh ₂ bzw. Ph ₂ P(O)-PPh ₂ ⁺	386	30,0
Ph ₂ P-PPh ₂ ⁺	370	1,8
Ph ₂ P(O)-O-P(O)Ph ⁺	341	0,3
Ph ₂ P(O)-P(O)Ph. ⁺	325	1,8
Ph ₂ P-PPh ⁺	293	0,8
Ph ₃ PO ⁺	278	3,3
 bzw.	277	7,8
PhP-C ₆ H ₄ -O-Ph ⁺		
Ph ₃ PH ⁺	263	10,9
Ph ₃ P ⁺	262	34,5
Ph-P(OH) ₂ -Ph ⁺	219	27,5
Ph-P(OH)-Ph ⁺	202	90,0
Ph ₂ PO ⁺	201	100,0
Ph ₂ P ⁺	185	4,5

Fortsetzung von Tabelle (II) $(C_6H_5)_2P(O)-O-P(O)(C_6H_5)_2$

<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
 +	183	46,0
PhP-PO +	155	18,0
PhP-OH +	125	18,0
PhPO +	124	46,0
PhP +	108	34,5
Ph +	77	50,0
PO +	47	35,0

III) Zur Darstellung von Alkalimetallphosphiden aus
tertiären Phosphinen.

Über die Wechselwirkung von Alkalimetallen mit phosphororganischen Verbindungen, so u.a. mit Phosphinoxiden ²⁸⁾, mit prim. und sek. Phosphinen ^{29,30,31)}, sowie mit Halogenphosphinen ^{31,32)}, ist wiederholt berichtet worden ³³⁾. Bei diesen Umsetzungen wurde beobachtet ³⁴⁾, daß tertiäre Phosphine, die wenigstens einen Arylrest am Phosphoratom gebunden enthalten, bei der Umsetzung mit Alkalimetallen unter Abspaltung eines organischen Restes in Alkalisalze sekundärer Phosphine mit mindestens einem Arylrest übergeführt werden ³⁵⁾ [Gl. (3)].



R = Alkyl; R' = Aryl, M = Li, Na, K

R = Aryl

28) F. Hein, H. Plust u. H. Pohlemann, Z. anorg. allg. Chem. 272, 25 (1953).

29) H. Albers u. W. Schuler, Chem. Ber. 76, 23 (1943).

30) K. Issleib u. A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 1118 (1959).

31) W. Kuchen u. H. Buchwald, Angew. Chem. 69, 307 (1957).

32) L. Horner, H. Hoffmann u. P. Beck, Chem. Ber. 91, 1583 (1958).

33) L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel u. G. Hassel, Chem. Ber. 91, 52 (1958).

34) K. Issleib u. H. Völker, Chem. Ber. 94, 392 (1961).

35) K. Issleib u. H. O. Fröhlich, Z. Naturforsch. 14 b, 349 (1959).

Die Spaltungsgeschwindigkeit ist von der Art des verwendeten Metalls, der Struktur des Phosphins und auch vom Reaktionsmedium abhängig. Am besten ist Kalium geeignet, dessen Einwirkung z.B. auf $P(C_6H_5)_3$ in siedendem Dioxan, $KP(C_6H_5)_2$ als Additionsverbindung mit Dioxan in 70% iger Ausbeute liefert. Unter entsprechenden Bedingungen entsteht das $NaP(C_6H_5)_2$ nur in 25% iger Ausbeute. Die Spaltung mit Lithium zum $LiP(C_6H_5)_2$ gelingt in Dioxan überhaupt nicht, dagegen aber in THF oder in flüss. NH_3 ³⁶⁾. Asymmetrische tertiäre Phosphine werden in der Regel so gespalten, daß der am stärksten elektronegative organische Rest austritt. Trialkylphosphine werden durch elementare Alkalimetalle unter ähnlichen Bedingungen überhaupt nicht verändert. Die aliphatischen Phosphine reagieren mit elementaren Alkalimetallen erst bei Temperaturen oberhalb 50°. Das Phenylphosphin wird schon in siedendem Äther in das primäre Natriumsalz unter H_2 -Eliminierung umgewandelt ³⁷⁾.

1) Die Reduktion von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan mit Natrium in flüssigem Ammoniak

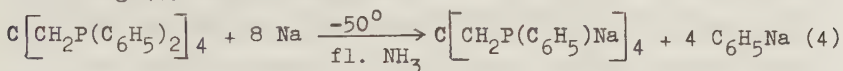
a) Darstellung von Tetrakis(natriumphenylphosphinomethyl)-methan-4-Tetrahydrofuran

Zur Darstellung von $C[CH_2P(C_6H_5)Na \cdot THF]_4$ setzt man unter Argonschutzgasatmosphäre Tetrakis(diphenylphosphino-

36) D. Wittenberg u. H. Gilmann, J. org. Chem. 23, 1063 (1958).

37) W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 92, 227 (1959).

methyl)methan mit Natrium (die Reaktionsfähigkeit der Alkalimetalle nimmt in der Reihenfolge Li, Na, K zu) in flüss. Ammoniak im Molverhältnis 1:8 bei -50° gemäß Gleichung (4) um.



Unter Farbwechsel von blau über grün entsteht nach etwa 10 Stdn. unter Abspaltung je einer C_6H_5 -gruppe pro tert. Phosphingruppe die intensiv rote Lösung des Tetrakis-(natriumphenylphosphinomethyl)methans. Das ebenfalls gebildete $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$ erleidet in flüss. Ammoniak Ammonolyse ³⁸⁾ zu Benzol und NaNH_2 , welches mit äquimolaren Mengen Ammoniumbromid zu NH_3 und NaBr neutralisiert wird. Die entstandene Verbindung läßt sich nach Abdampfen des NH_3 mit THF vom NaBr abtrennen. Sie ist darin mit tieforanger Farbe ausgezeichnet löslich und unter Argonatmosphäre einige Tage haltbar.

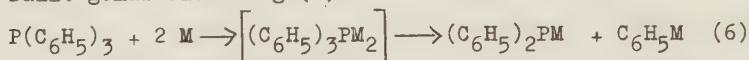
Die Gegenwart von NaNH_2 nach erfolgter Reduktion konnte in einem speziellen Versuch durch Einleiten von gasförmigem Phosgen in die ammoniakalische Lösung gezeigt werden. Man findet gemäß Gleichung (5) Alkalimetallcyanat unter den Reaktionsprodukten.



38) C. B. Wooster u. N. W. Mitchell, J. Amer. chem. Soc. 52, 688 (1930).

b) Zum Mechanismus der Phenylabspaltung

Issleib et al. ³⁵⁾ nehmen an, daß bei der Wechselwirkung von $P(C_6H_5)_3$ mit Alkalimetallen diese zunächst addiert werden und im weiteren Verlauf der Reaktion das intermediär gebildete Triphenylphosphindialkalimetalladdukt in Diphenylphosphinalkalimetall und Alkalimetallphenyl zerfällt gemäß Gleichung (6).



M = Na, K

Ein ähnlicher Mechanismus ist auch für die Bildung des Organotetraphosphids zu diskutieren.

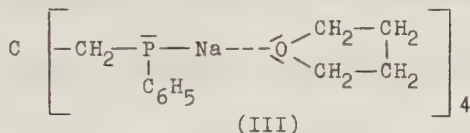
c) Adduktbildung mit dem Solvens

Auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen in THF konnte schon früher ³⁹⁾ gezeigt werden, daß $C[CH_2P(C_6H_5)Na]_4$ in THF mit dem Solvens Addukte bildet. Ein solches Addukt kann im vorliegenden Fall auch in Substanz isoliert werden. Zu diesem Zweck gibt man zu der tief-orangeroten THF-Lösung argongesättigtes Petroleumbenzin. Hierbei fällt das leuchtend gelbe Organotetraphosphid mit 4 Mol Kristall-THF in analysenreiner Form an $[^1H-NMR-Spektrum \text{ in } CDCl_3; \text{innerer Standard TMS}; \tau = 6,38 \text{ ppm } (-O-CH_2-C); \tau = 8,32 \text{ ppm } (-C-CH_2-C); \text{jeweils komplizierte Multipletts}^*]$.

39) J. Ellermann u. F. Poersch, Angew. Chem. 79, 380 (1967).

*) Eine Integration war nicht möglich, da geringe Mengen Petroleumbenzin aus der Präparation in der Probe vorhanden waren.

Da die P-Na-Bindungen entsprechend $\overset{\delta-}{\text{P}}-\overset{\delta+}{\text{Na}}$ polarisiert sind, ist anzunehmen, daß Natrium gemäß (III) eine Wechselwirkung mit dem cyclischen Äther THF eingeht.



In THF zeigt obiges Addukt nur geringe Leitfähigkeit, so daß die Bindungsverhältnisse am besten durch Formel (III) wiedergegeben werden. Wie Issleib et al. ³⁴⁾ feststellten, fallen ganz allgemein Alkalimetallphosphide, die in Dioxan dargestellt wurden, als Dioxanate aus, z.B.

KP(C₆H₅)(C₂H₅) · 1 Dioxan; KP(C₆H₅)(C₆H₁₁) · 1 Dioxan;
KP(C₆H₅)(C₁₀H₇) · 2 Dioxan.

An der Luft verhält sich C [CH₂P(C₆H₅)Na·THF]₄ wie z.B. KP(C₆H₅)(C₂H₅) · 1 Dioxan. Es färbt sich zunächst rot, wird dann schwarz und zersetzt sich unter Rauchentwicklung und Phosphingeruch. Die Verbindung C [CH₂P(C₆H₅)Na·THF]₄ ist äußerst sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich; sie reagiert selbst mit dem Kohlendioxid der Luft zu dem Salz C [CH₂P(C₆H₅)COO[⊖]Na[⊕]]₄, wie auch z.B. (C₆H₅)₂PNa zu [(C₆H₅)₂PCOO[⊖]Na[⊕]]₃₇₎.

IV) Phosphine und ihre Addukte mit CS₂

Phosphine vermögen sich an organische Verbindungen anzulagern, die auf Grund polarer Effekte Gruppen mit verminderter Elektronendichte aufweisen, wie z.B. $\overline{\text{S}}=\text{C}=\overline{\text{S}} \leftrightarrow \overline{\text{S}}=\text{C}^{\oplus}=\overline{\text{S}}^{\ominus}$. Phosphine und ihre Addukte mit CS₂ sind seit den ersten Studien ⁴⁰⁾ von Interesse.

40) A. Michaelis u. F. Dittler, Chem. Ber. 12, 338 (1879).

1) primäre Phosphine

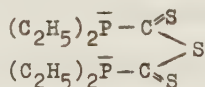
Die Substanz, die primär aus CS_2 und $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PH}_2$ entsteht, ist $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{H})\text{CSSH}$, das unter anschließender H_2S -Abspaltung

in $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{H})\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{S} \end{array} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{H})\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{S} \end{array} \end{array}$ übergeht. Die Verbindung ist in Alkali-

hydroxid löslich und mit Säuren fällbar.

2) sekundäre Phosphine

Die Addukte von sekundären Phosphinen mit CS_2 , wie z.B. von Schwefelkohlenstoff mit Diäthylphosphin, sind, wie das folgende Bild zeigt, ähnlich ⁴¹⁾.



3) tertiäre Phosphine

Zahlreiche Arbeiten befassen sich mit der Strukturaufklärung der CS_2 -Addukte tertiärer Phosphine ^{42,43,44)}. Triäthylphosphin reagiert mit CS_2 im Molverhältnis 1:1 und bildet das cyclische, rote Produkt $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{S} \end{array}=\text{S}$. Ein allgemeiner

Bildungsmechanismus ist der nucleophile Angriff des tertiären Phosphins am elektrophilen C-Atom des CS_2 . Auf diese Weise entstehen Verbindungen der Art (IV), d.h. innere Salze oder Betaine.



$\text{R} = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5$

41) A. W. Hofmann, Chem. Ber. 4, 434 (1871).

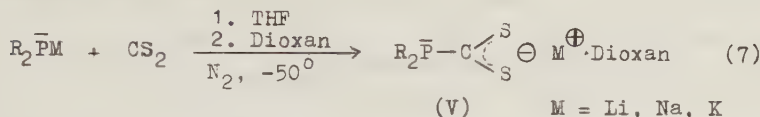
42) A. Hantzsch u. H. Hibbert, Chem. Ber. 40, 1508 (1907).

43) H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta 2, 614 (1919).

44) W. C. Davies u. W. P. Walters, J. chem. Soc. [London]

4) Organomonophosphide

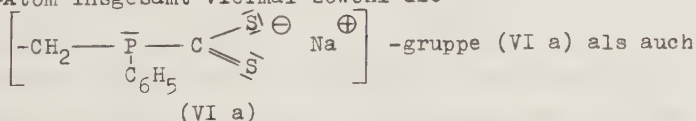
Kramolowsky ⁴⁵⁾ zeigte, daß Organomonophosphide mit CS₂ gemäß Gleichung (7)



Phosphinodithioformiate vom Typ (V) bilden. Dabei erfolgt lediglich ein Einschub von CS₂ in die P-Metall-Bindung und die Substanzen werden in Form ihrer Dioxan-Solvate erhalten.

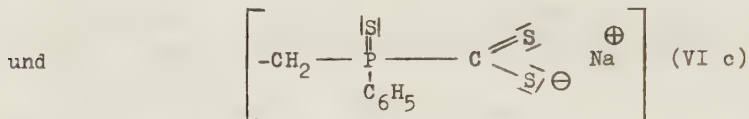
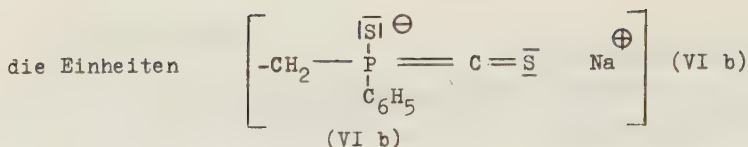
V) Die Umsetzung von Tetrakis(natriumphenylphosphinomethyl)-methan-4-Tetrahydrofuran mit CS₂ in Argonatmosphäre

Im Anschluß an die Untersuchungen über die Reaktion von C[CH₂P(C₆H₅)Na]₄ mit CO₂ ⁴⁶⁾, die zu C[CH₂P(C₆H₅)COO[⊖]Na[⊕]]₄ führt, lag es nahe, das Tetranatriumorganotetraphosphid mit dem zu CO₂ homologen CS₂ umzusetzen. Bringt man C[CH₂P(C₆H₅)Na]₄ · 4 THF, in Tetrahydrofuran gelöst, bei 60° mit CS₂ im Mol-verhältnis 1 : 4 in Argonatmosphäre zur Reaktion, so erhält man eine ockerfarbene Substanz. Aus den noch zu besprechenden IR- und Massenspektren folgt, daß die Reaktion keinen einheitlichen Verlauf nimmt. Auf Grund dieser Daten ist anzunehmen, daß salzartige Verbindungen entstehen, die am zentralen C-Atom insgesamt viermal sowohl die

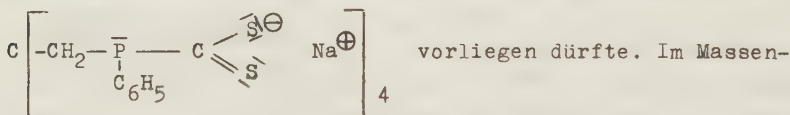


45) R. Kramolowsky, Angew. Chem. 81, 182 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 202 (1969).

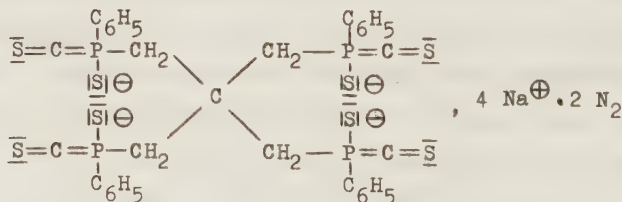
46) J. Ellermann, F. Poersch, R. Kunstmann u. R. Kramolowsky, Angew. Chem. 81, 183 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 203 (1969).



enthalten. Die analytischen Ergebnisse (Verhältnis P : S ca. 1 : 2,1) sprechen dafür, daß die Struktureinheiten (VI a) und (VI b) statistisch am häufigsten auftreten. Zwischen ihnen kann analytisch nicht unterschieden werden. Jedoch erlaubt das Massenspektrum eine weitere Einengung der Möglichkeiten dahingehend, daß vorwiegend die Einheit (VI a) innerhalb der Verbindung vertreten ist, so daß weitgehend

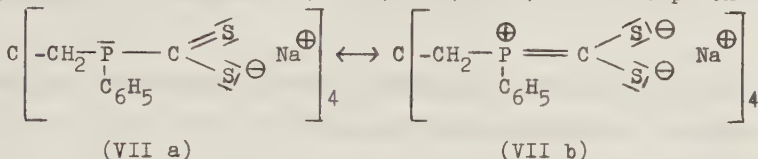


spektrum der Substanz ist nämlich das Radikalion $\text{CS}_2^\dagger$ ($m/e = 76$; relative Intensität 100) der base peak. In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß für den " N_2 -Komplex" ⁴⁶⁾



im Massenspektrum sich keinerlei Hinweise für das Vorliegen von CS_2 -Einheiten finden. In letzterem bildete die CS -Gruppe einen sehr intensitätsstarken peak, weshalb seinerzeit der Thioketenform (VI b) der Vorzug gegeben wurde.

Das IR-Spektrum der vorwiegend aus $C[CH_2P(C_6H_5)CSS^{\ominus}Na^{\oplus}]_4$ bestehenden Substanz zeigt zwei breite Banden mittlerer Intensität bei 1160 bzw. 1050 cm^{-1} . Von diesen besitzt entsprechend der Mesomerie (VII a) $\longleftrightarrow$ (VII b) die Absorption



bei 1160 cm^{-1} wohl vorwiegend den Charakter einer (P-C)-Valenzschwingung, während die Bande bei 1050 cm^{-1} in Übereinstimmung mit anderen Autoren (47,48,49,50,51) der ν ($CSS^{\ominus}$) zugeordnet wird. Bemerkenswert erscheint, daß der oben erwähnte "N₂-Komplex" noch zusätzlich eine intensitätsstarke und breite IR-Bande bei ca. 900 cm^{-1} aufweist, die bei $C[CH_2P(C_6H_5)CSS^{\ominus}Na^{\oplus}]_4$ nicht beobachtet wurde. Die Bande ist nicht auf eine Na₂CS₃-Verunreinigung zurückzuführen (deren Bildung im Ammonosystem denkbar wäre), da im Massenspektrum des "N₂-Komplexes", falls dieser Na₂CS₃ als Verunreinigung enthalten sollte, dann CS₂ als intensitätsstärkster peak auftreten müßte.

47) O. Dahl u. O. Larsen, Acta chem. scand. 23, 3613 (1969).

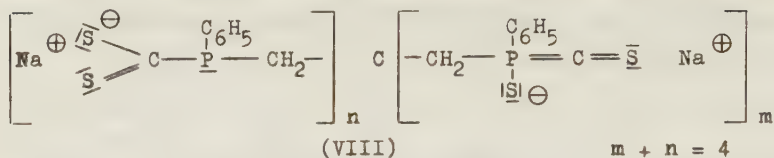
48) O. Dahl, N. Gelting u. O. Larsen, Acta chem. scand. 23, 3369 (1969).

49) K. A. Jensen u. P. H. Nielsen, Acta chem. scand. 17, 547 (1963).

50) U. Anthoni, O. Dahl, C. Larsen u. P. H. Nielsen, Acta chem. scand. 23, 943 (1969).

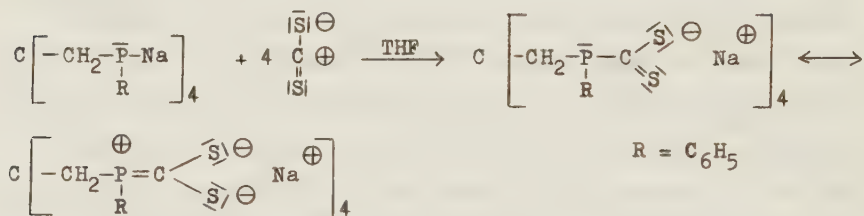
51) K. A. Jensen u. L. Henriksen, Acta chem. scand. 22, 1107 (1968).

Das Vorliegen von Formeleinheiten des Type (VIII)

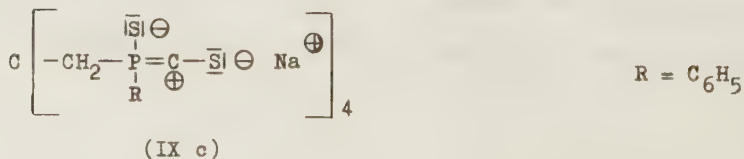
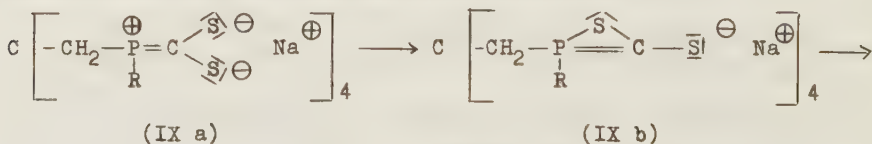


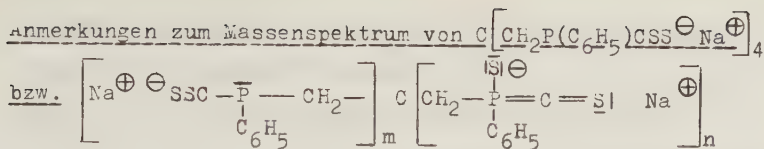
ergibt sich aus dem IR-Spektrum, das die für Phosphinsulfidgruppen charakteristische IR-Frequenz bei 633 cm^{-1} , $\nu(\text{PS})$, zeigt.

Struktur (VI a) dürfte der folgende Bildungsmechanismus zugrundeliegen, der einen Einschub von CS_2 in die polarisierten P-Na-Bindungen des Organotetraphosphids $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Na}]_4$ vorsieht.



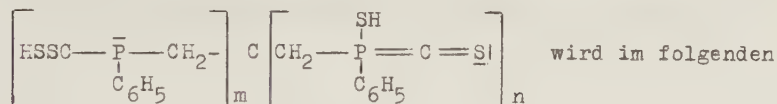
Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen läßt es sich nicht gänzlich vermeiden, daß eine Schwefelübertragung, möglicherweise intramolekular, gemäß (IX a - IX c), in einzelnen Gruppen stattfindet und schließlich zu den Verbindungen vom Typ (VIII) führt. Eine Solvatation durch THF wurde unter obigen Reaktionsbedingungen insgesamt nicht beobachtet.





Das Massenspektrum enthält vorwiegend Fragmente, die sich auf das $C \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CSS}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus} \right]_4$ bzw. der intermediär entstehenden Säure $C \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CSSH} \right]_4$ zurückführen lassen und wurde nur im Bereich oberhalb $m/e = 28$ registriert.

Auf Fragmentierungen der entsprechenden Säure



Schema (I) nicht näher eingegangen.

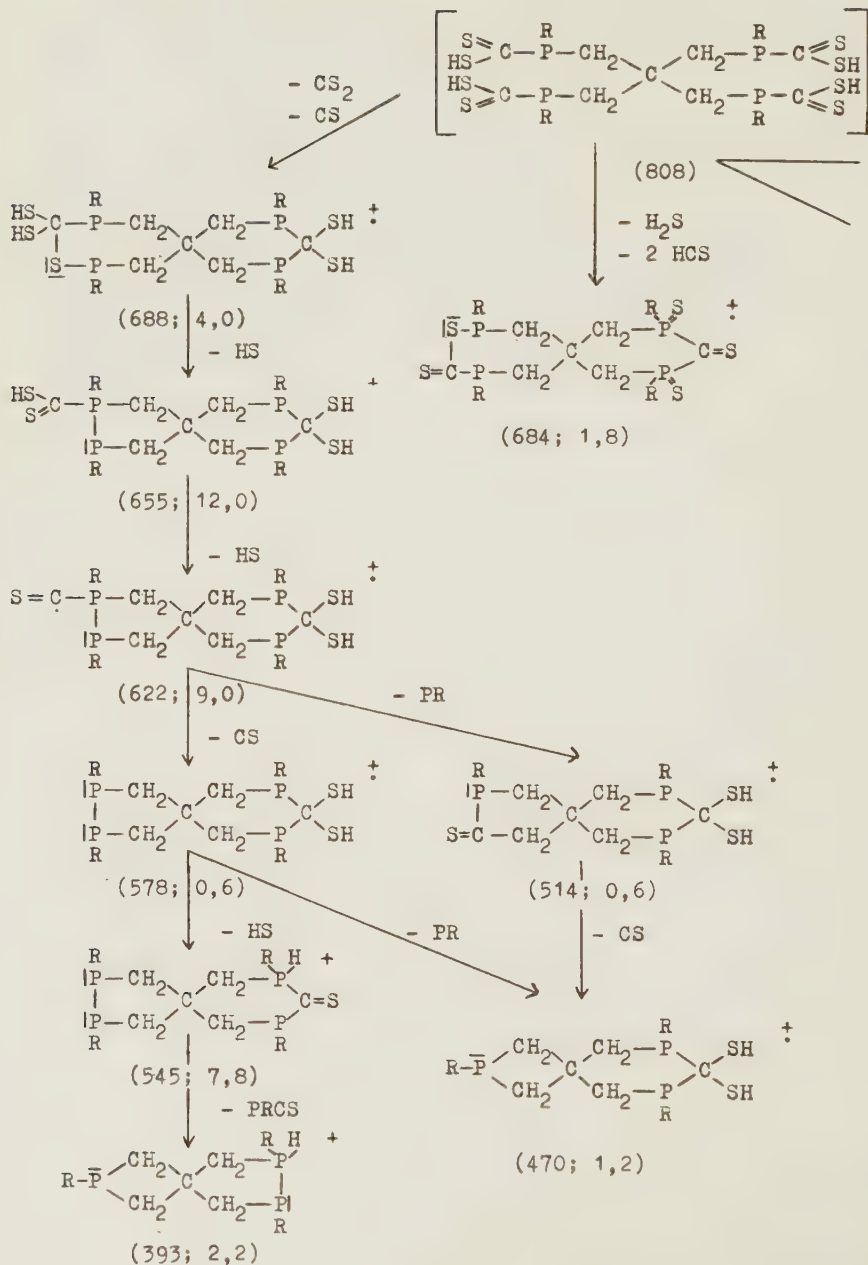
Im allgemeinen werden negative Ionen massenspektrometrisch nicht aufgenommen. Das Einfangen eines Elektrons durch ein Gasmolekül unter Bildung eines Radikal-Anions ist etwa um den Faktor 10^{-2} weniger wahrscheinlich als die Bildung eines positiv geladenen Teilchens. Besitzt, wie in manchen Fällen möglich, das Anion Gelegenheit zum Einfang von Protonen (z.B. aus aliphatischen Resten unter Olefinbildung), so können auch positive Ionen gebildet werden. Für das vierfach negativ geladene Anion $C \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CSS}^{\ominus} \right]_4$ wird ebenfalls ein derartiger "Protonierungsmechanismus" angenommen, zumal wasserstoffhaltige Gruppen in der Formeleinheit vorhanden sind und im Verlauf der Fragmentierung Protonen vom $C \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CSS}^{\ominus} \right]_4$ -Anion übernommen werden können. Das

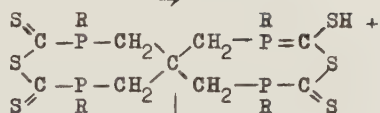
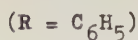
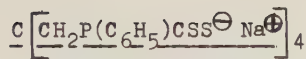
Molekülion $C[CH_2P(C_6H_5)CSSH]_4$, ($m/e = 808$), wird nicht beobachtet; das erste nachweisbare Fragment leitet sich vom Tetrakis(dithiocarboxyl-phenylphosphinomethyl)methan nach zweimaliger H_2S -Abspaltung ($m/e = 740$) bzw. dem um ein Proton reicheren Bruchstück ($m/e = 741$) ab.

Für die angegebenen Strukturvorschläge können u.U. auch andere Atomanordnungen diskutiert werden.

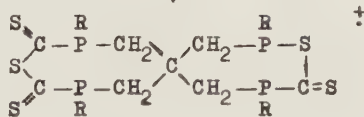
Die den folgenden Strukturen beigelegten ersten Ziffern geben jeweils die Einheiten m/e wieder; die nachgestellten Zahlen entsprechen der relativen Intensität in % (siehe Schema (I)).

Schema (I)

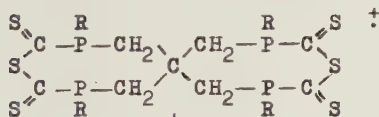




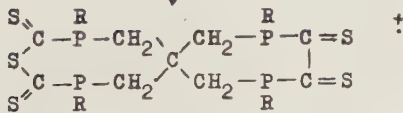
(741; 0,4)



(696; 1,2)



(740; 0,7)



(708; 0,6)

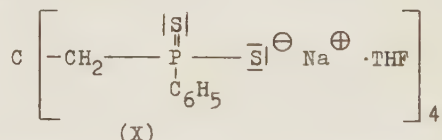
weitere Fragmente:

(R = C₆H₅)

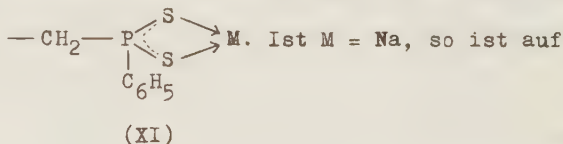
<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2-\text{P}(\text{R})=\text{S}^+ \\ \searrow \text{CH}_2-\text{P}(\text{R}) \end{array}$	302	1,8
$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}=\text{P}(\text{R})-\text{C}=\text{S}^+ \\ \searrow \text{CH}=\text{P}(\text{R}) \end{array}$	281	7,8
$\text{RP} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2-\text{C}=\text{S}^+ \\ \searrow \text{CH}_2-\text{P}(\text{H}) \end{array}$	252	7,2
CH ₃ PR ₂ S ⁺	232	29,4
CH ₂ PR ₂ S ⁺	231	13,8
R ₂ PS ⁺	217	11,4
$\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} = \text{CH}_2 - \text{P}(\text{R}) = \text{C} = \text{S}^+$	207	10,2
PRSCS ⁺	184	14,4
CH ₃ PRCS ⁺	167	7,8
PRCS ⁺	152	4,2
(CH ₃) ₂ CPS ⁺	105	46,6
CS ₂ ⁺	76	100,0
HPS ⁺	64	30,6
CS ⁺	44	80,0
S ⁺	32	79,0

VI) Die Umsetzung von Tetrakis(natriumphenylphosphinomethyl)-methan-4-Tetrahydrofuran mit elementarem Schwefel

Vom R_2PNa ($R = \text{Aryl, Alkyl}$) ist bekannt, daß es mit Schwefel die Natriumsalze der entsprechenden Dithiophosphinsäuren $R_2P(S)SH$ bildet ⁵²⁾. Analog dieser Methode erschien es von Interesse, das Tetrakis(natriumphenylphosphinomethyl)-methan-4-Tetrahydrofuran $C[CH_2P(C_6H_5)Na \cdot THF]_4$, mit elementarem Schwefel umzusetzen. Auf diese Weise gelangt man zum Natriumsalz des Tetrakis(dithiophenylphosphinomethyl)methans, das als THF-Addukt anfällt (X).



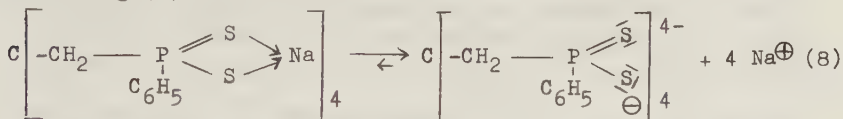
Die Anionen von Organomonodithiophosphinsäuren können, wie in der Literatur beschrieben ⁵³⁾, als zweizählige Liganden fungieren. Betrachtet man die Gruppe $[-CH_2P(C_6H_5)S_2^-]$ als zweizähligen Chelatbildner ⁵³⁾, so wäre das entstandene Natriumsalz insgesamt ein achtzähliger Ligand, der mit jeder Gruppe ein viergliedriges Chelatsystem vom Typ (XI) bildet:



52) M. M. Rauhut, H. A. Currier u. V. P. Wystrach, J. Org. Chem. 26, 5133 (1961).

53) W. Kuchen u. A. Judat, Chem. Ber. 100, 991 (1967).

Grund der beträchtlichen Leitfähigkeit der Verbindung in DMF eine weitgehende Dissoziation des Komplexes gemäß Gleichung (8) anzunehmen.



Chelatkomplexe vom Typ $\text{R}_2\text{P} \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{---} \\ \text{Y} \end{array} \text{M}/_n$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}; \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}; \text{M} = \text{Übergangsmetall}$) zeigen fast immer kovalentes Verhalten, sowie Nichtelektrolytcharakter. Daraus geht hervor, daß der sonst ausgeprägte Chelateffekt der $\text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{---} \\ \text{S} \end{array}$ -Gruppierung nicht bei Alkalimetallen, sondern erst bei der Reaktion mit Übergangs- bzw. Schwermetallen auftritt. Hervorzuheben ist die gute Löslichkeit der Verbindung in organ. Lösungsmitteln wie Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid u.a. In allen diesen Solventien löst sich $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SSNa} \cdot \text{THF} \right]_4$ nicht mit der der Verbindung eigenen gelben Farbe. So erhält man beim Versetzen mit Aceton zunächst eine blaue Lösung, die beim Stehen an der Luft über grün rasch gelb wird. In THF löst sich die Substanz mit roter Farbe, die entstehende klare Lösung erscheint dann in der Durchsicht rot, in der Aufsicht grün. DMF löst das Natriumsalz mit blaugrüner Farbe, auch hier hellt sich die Lösung beim Stehen rasch auf und wird gelb. Die Verbindung $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SSNa} \cdot \text{THF} \right]_4$ ist dadurch charakterisiert, daß sie im Massenspektrometer schon bei relativ niedrigen Temperaturen (100°) THF und Schwefel abgibt. Das Massenspektrum zeigt die klassische Fragmentierung für THF (Tabelle III). Außerdem finden sich die Molekülionen von S_8 , S_7 , S_6 , S_5 , S_4 , S_3 , S_2 und S mit ihren jeweiligen charakteristischen Isotopenpeaks. Ihre Bildung erklärt sich

aus Sekundärreaktionen. Ähnliche Verhältnisse beobachtet man auch bei den Massenspektren von Organoarsenverbindungen, wie z.B. von CH_3AsJ_2 , wo in Nebenreaktionen As_2^- , As_3^- und As_4^- -cluster entstehen 54).

Tabelle (III)

Fragmente des Tetrahydrofurans aus dem 70 eV-Massenspektrum von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SS}^\ominus\text{Na}^\oplus\cdot\text{THF}]_4$.

<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2^+ \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$	72	66,4
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}^+ \\ \quad / \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2^+ \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O}^\oplus \end{array}$	71	79,3
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2^+ \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$	44	37,4
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}^+ \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{O} \end{array}$	43	100,0
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2^+ \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	42	90,9
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}^+ \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \quad \text{bzw.} \quad \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2^+$	41	76,1

54) J. Ellermann u. H. Schössner, unveröffentl. Ergebnisse

Das Festkörper-IR-Spektrum (KBr) von $\left[\text{CH}_2 - \overset{\text{ISI}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{P}}} - \overset{\ominus}{\text{Si}} \overset{\oplus}{\text{Na}} \cdot \text{THF} \right]_4$

zeigt eine charakteristische Bande starker Intensität bei 1103 cm^{-1} , die der $\nu_1(\text{P-C}_6\text{H}_5)$ zugeordnet wird, sowie ein Bandendublett bei 630 und 614 cm^{-1} und eine breite Absorption bei 495 cm^{-1} . Von den beiden Absorptionen im Bereich von 600 cm^{-1} dürfte eine der Ringdeformationsschwingung δ_R angehören, die andere ist ebenso wie die Bande bei 495 cm^{-1} der $\text{P} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{Si} \\ \searrow \text{Si} \ominus \end{smallmatrix}$ -Gruppierung zuzuordnen ⁵⁵⁾. Die Absorptionen des Tetrahydrofurans sind wenig charakteristisch, sie finden sich bei 1050 cm^{-1} .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der in Dimethylsulfoxid (wasserhaltig) gelösten Substanz zeigt die für THF charakteristischen Multipletts bei $\tau = 6,25$ und $\tau = 8,14$ ppm (Raumtemperatur). Bei 60° treten diese verschoben bei $\tau = 6,36$ und $\tau = 8,24$ ppm auf. Eine quantitative Bestimmung des Tetrahydrofuran-gehaltes aus den Integrationswerten ist nicht möglich, da diese Signale von breiten Multipletts der am Phosphor gebundenen Methylengruppen überlagert werden. Ebenfalls störend wirken sich die in diesem Bereich auftretenden Signale des partiell deuterierten Dimethylsulfoxids und des Wassers aus.

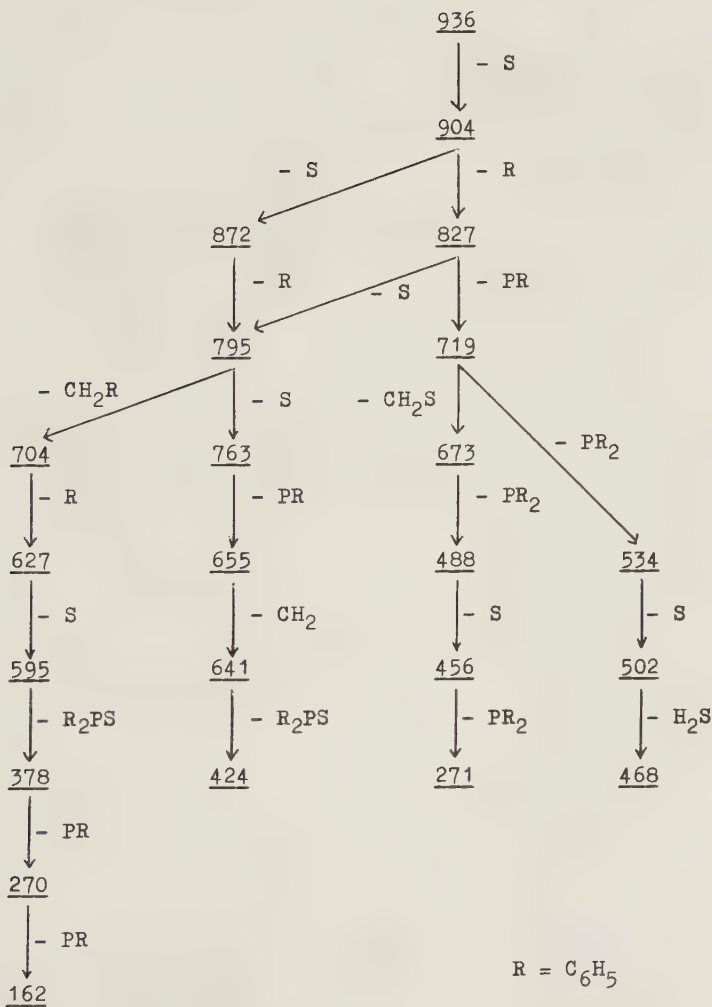
55) W. Kuchen u. H. Hertel, Angew. Chem. 81, 127 (1969).

An dieser Stelle erscheint es zweckmäßig, einen massen-spektroskopischen Vergleich mit dem bereits von Schirmacher ⁵⁶⁾ synthetisierten $C[CH_2P(S)(C_6H_5)_2]_4$ anzustellen. Auf den nächsten Seiten folgen ausführliche Fragmentierungsmuster der letztgenannten Verbindung sowie die den jeweiligen Bruchstücken entsprechenden Strukturvorschläge. Dabei bedeuten die in Klammern gesetzten ersten Zahlen die Werte m/e , die nachgestellten Zahlen geben die relativen Intensitäten der Massenpeaks in % wieder. Neben den zu erwartenden kleinen Fragmenten S oder C_6H_5 , treten auch das Tropyliumkation $C_7H_7^+$ sowie die größeren Bruchstücke $CH_2P(S)(C_6H_5)_2$, $P(S)(C_6H_5)_2$, $P(S)(C_6H_5)$, $P(C_6H_5)_2$ und $P(C_6H_5)$ auf. Den base-peak mit der relativen Intensität 100 stellt das $P(S)(C_6H_5)_2$ -Bruchstück. Bemerkenswert ist die Ausbildungstendenz von exocyclischen Schwefel- bzw. Methylengruppen bei den entsprechenden Massenzahlen.

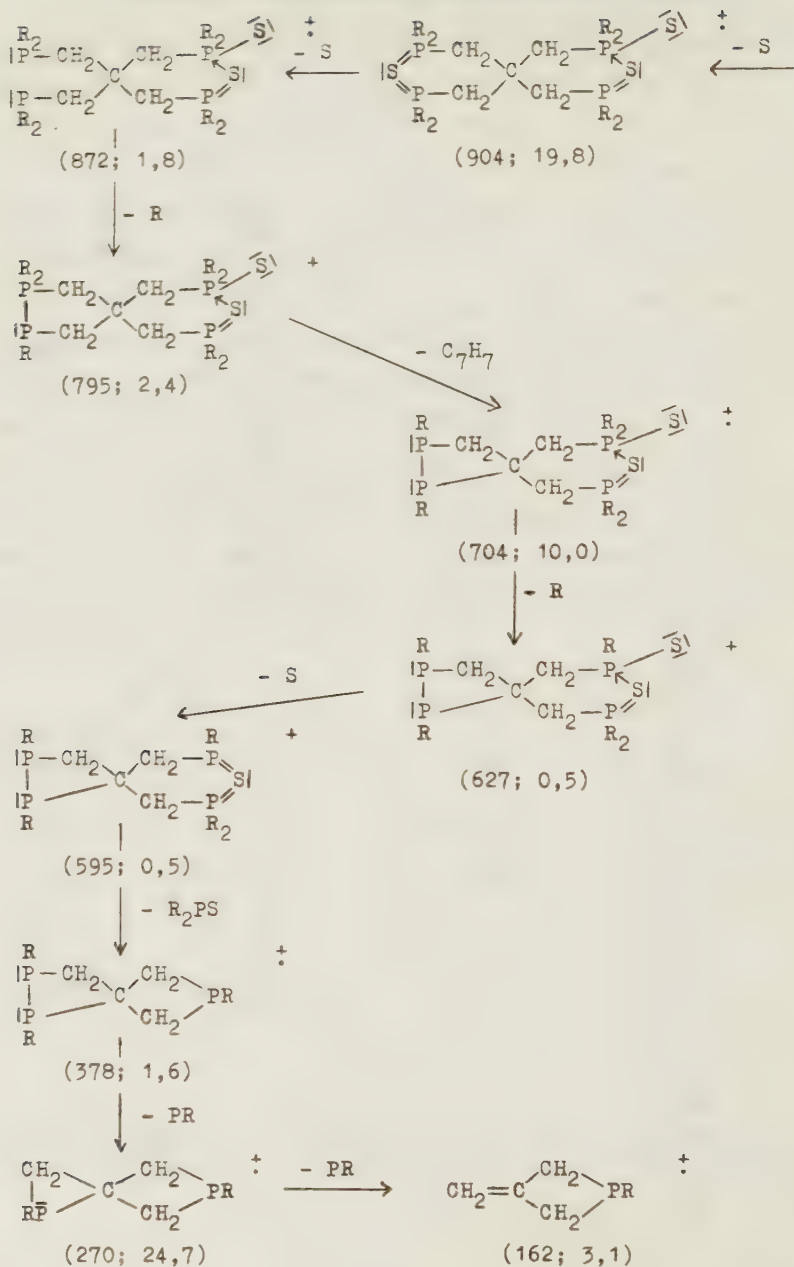
56) J. Ellermann u. D. Schirmacher, Chem. Ber. 100, 2220 (1967).

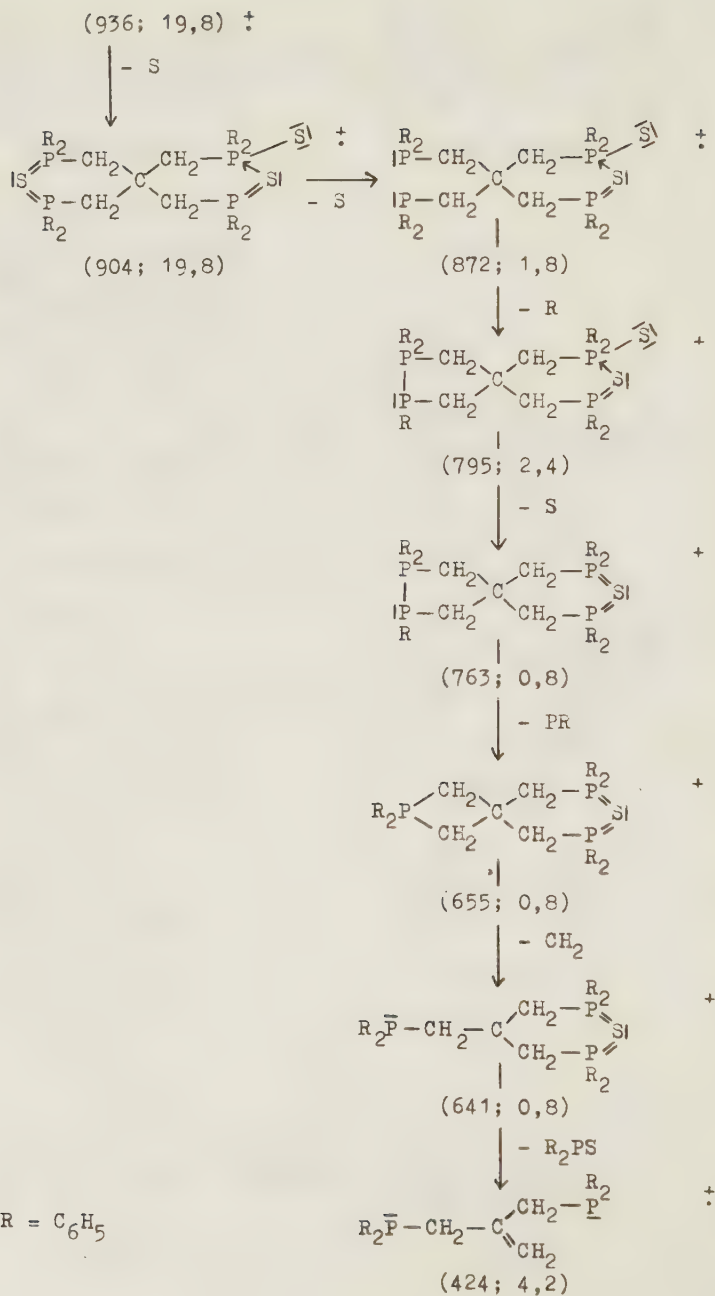
Massenspektrometrisches Fragmentierungsschema (m/e)

von C $\left[\text{CH}_2\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_4$ (Mol.-Gew. 936)



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$





VII) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)Na \cdot THF]_4$ mit Methyljodid

Ein chemischer Beweis dafür, daß es sich bei der Verbindung $C[CH_2P(C_6H_5)Na \cdot THF]_4$ tatsächlich um das Natriumsalz eines sekundären Phosphins handelt, wurde durch die Umsetzung der Verbindung mit Methyljodid in Benzol erbracht. Im allgemeinen führt die Umsetzung von Alkalimetallphosphiden mit Alkylhalogeniden glatt zum Austausch der Metallatome gegen eine entsprechende Zahl von Alkylresten. Setzt man das Alkylierungsmittel dabei im Überschuß zu, so erfolgt eine Weiteralkylierung zum quarternären Phosphoniumsalz. Unter den Alkylhalogeniden erweisen sich die Jodide als sehr reaktiv, die Quaternisierung des Phosphoratoms kann in vielen Fällen bei Raumtemperatur vorgenommen werden. Die Leichtigkeit einer solchen Addition steht in ungefährem Einklang mit der Basizität der Verbindung. Dabei ist die Reaktivität der Phosphine höher als diejenige von Aminen und Arsinen. Auch im Falle des $C[CH_2P(C_6H_5)Na \cdot THF]_4$ konnte nun über die Stufe des Metallaustausches gegen Methylgruppen hinaus, eine Quaternisierung zum erwarteten Phosphoniumjodid der Formel $C[CH_2P^+(C_6H_5)(CH_3)_2]_4^{4+} 4 J^-$ beobachtet werden. Die entstehende Verbindung ist nur in sehr polaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid löslich und zeigt dann die entsprechende Leitfähigkeit eines 1 : 4 Elektrolyten.

Das Massenspektrum von $C[CH_2P^+(C_6H_5)(CH_3)_2]_4^{4+} 4 J^-$ zeigt im wesentlichen die Fragmentierung des Kations $C[CH_2P(C_6H_5)(CH_3)_2]_4^+$ mit $m/e = 620$. Die Bildung dieses Molekülions kann jedoch

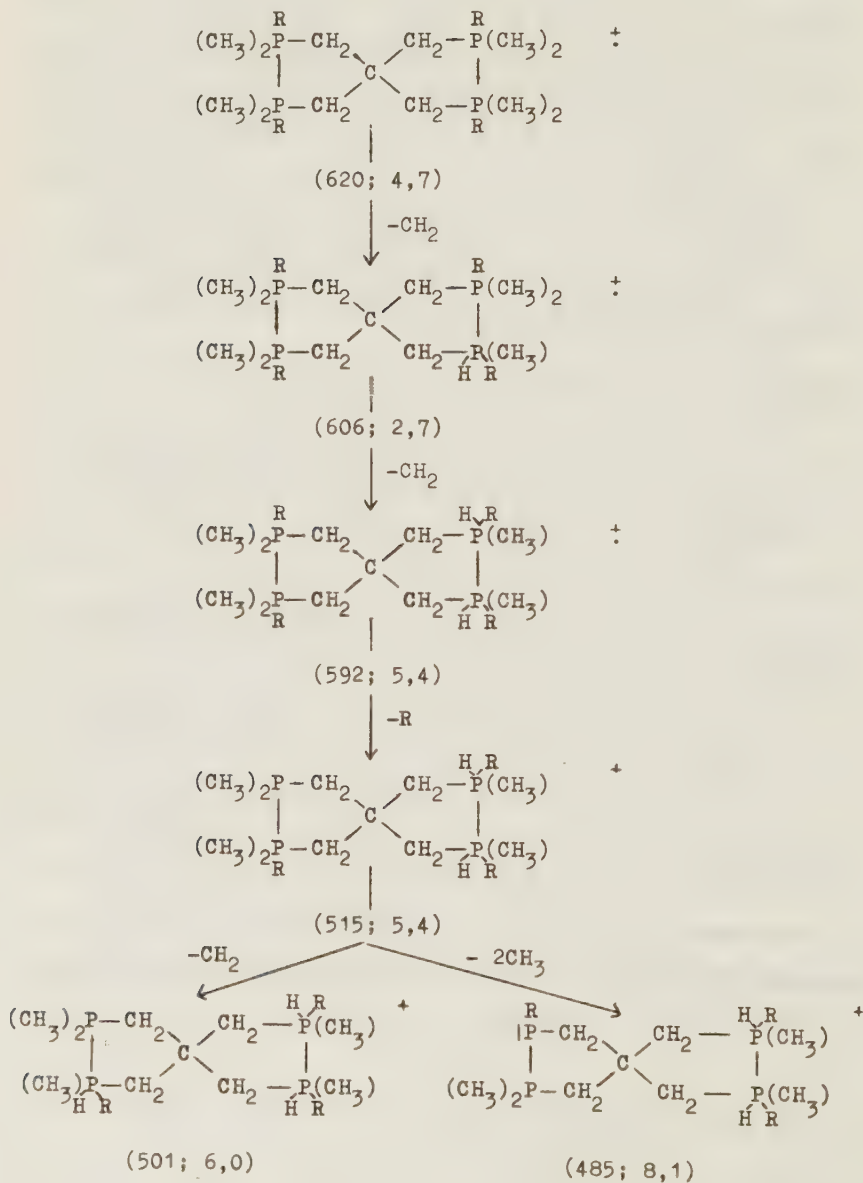
nur dahingehend erklärt werden, wenn man annimmt, daß das vierfach geladene Kation durch Aufnahme von drei Elektronen in das einfach geladene Radikalkation unter Bildung von Phosphor-Phosphor-Bindungen übergeht. Die mehrmalige Eliminierung von Carben erscheint nicht ungewöhnlich und wird vielfach bei methylgruppen-haltigen Verbindungen, insbesondere des Phosphors und Arsens, beobachtet ⁵⁴⁾. Die folgenden Seiten bringen die wesentlichen Fragmentierungsschritte von $C[CH_2P(C_6H_5)(CH_3)_2]_4^+$. Die in Klammern beigefügten Zahlen geben dabei wiederum die Werte m/e bzw. die relativen Intensitäten in % der Bruchstücke an.

Zum IR-Spektrum von $C[CH_2P(C_6H_5)(CH_3)_2]_4^{4+} 4 J^-$

Neben den Absorptionen des Neopentangerüsts und der Phenylgruppen finden sich im Bereich der (CH)-Valenzschwingungen zwei sehr intensive Absorptionen bei 2950 bzw. 2890 cm^{-1} . Sie werden den (CH)-Valenzschwingungen der Methylgruppen zugeschrieben. Die Deformationsschwingungen der Methylgruppen beobachtet man bei 1345 cm^{-1} (s) X), 1319 cm^{-1} (s-m) und 1215 cm^{-1} (s-m). Die CH_3 -Rocking-Schwingung gibt sich durch eine intensive und breite Absorption bei 907 cm^{-1} zu erkennen. Eine Absorption bei 640 cm^{-1} kann zweifelsfrei einer $\nu(P-CH_3)$ -Valenzschwingung zugeordnet werden. Die noch zu erwartende zweite Bande im gleichen Bereich läßt sich nicht zweifelsfrei zuordnen, da $\gamma(CH)$ -Deformationsschwingungen bei 690 cm^{-1} sowie eine Ringdeformationsschwingung im gleichen Bereich auftritt.

X) sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach.

70 eV-Massenspektrum von $C[CH_2P(C_6H_5)(CH_3)_2]_4^{4+}$ $4 J^-$
 (Quellentemp. 6 Amp.) $R = C_6H_5$



weitere Fragmente:

<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{CH}_3) \\ \quad \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{P} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{R} \end{array} ^+ $	575	7,4
$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{P} \\ \quad \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{P} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{R} \end{array} ^+ $	560	3,4
$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{P} \\ \quad \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{P} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{R} \end{array} ^+ $	545	5,4
$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ (\text{CH}_3)\text{RP}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{P} \\ \quad \quad \quad \\ (\text{CH}_3)\text{HP}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{P} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{R} \end{array} ^+ $	531	9,5
$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ (\text{CH}_3)\text{HP}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{P} \\ \quad \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{P} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{R} \end{array} ^+ $	469	10,8
$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{CH}_3) \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{PH}(\text{CH}_3) \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{R} \end{array} ^+ $	453	8,8
$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}\overline{\text{P}}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{CH}_3) \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{PH}(\text{CH}_3) \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{R} \end{array} ^+ $	423	27,4
$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}\overline{\text{P}}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{P} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2-\text{PH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{R} \end{array} ^+ $	393	8,8
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{PR}(\text{CH}_3) \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{PR}(\text{CH}_3) \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{R} \end{array} ^+ $	312	75,0

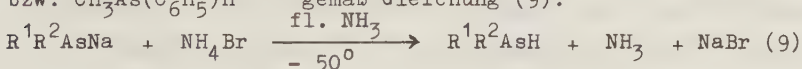
weitere Fragmente:

<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{PHR}^+ \\ \searrow \text{PHR} \end{array}$	245	10,2
$\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{PHR}^+ \\ \searrow \text{PHR} \end{array}$	231	5,4
$(\text{CH}_3)_2\text{PR}_2^+$	215	25,9
$(\text{CH}_3)\text{PR}_2\text{H}^+$	201	32,8
$(\text{CH}_3)\text{PR}_2^+$	200	36,0
PR_2^+	185	85,7
 $^+$	183	100,0
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_2=\text{P} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3^+ \\ \text{R} \end{array}$	152	24,5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{P} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{H}^+ \\ \text{R} \end{array}$	139	38,0
HJ^+	128	57,4
J^+	127	38,7

Das ^1H -NMR-Spektrum der in Dimethylsulfoxid gelösten Substanz $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]_4^{4+} 4 \text{ J}^-$ zeigt ein sehr breites Multiplett zwischen $\tau = 6 - 8$ ppm, das möglicherweise den am Phosphor gebundenen Methyl- bzw. Methylengruppen zuzuordnen ist. Eine zweifelsfreie Interpretation des NMR-Spektrums ist nicht möglich, weil die Substanz nur in DMSO löslich ist und dieses wiederum im gleichen Bereich die Signale des enthaltenen Wassers und des partiell deuterierten Lösungsmittels gibt.

VIII) Die Umsetzung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Na}]_4$ mit Ammoniumbromid (Molverhältnis 1 : 4).

Umsetzungen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsNa}$ bzw. $\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Na}$ mit äquimolaren Mengen Ammoniumbromid bei tiefen Temperaturen in flüss. Ammoniak, ergeben die sekundären Arsine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH}$ bzw. $\text{CH}_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}$ ⁵⁴⁾ gemäß Gleichung (9).



Dahl ⁴⁸⁾ berichtet ebenfalls über die in der Phosphorchemie übliche analoge Darstellung von Diphenylphosphin aus Diphenylphosphin-natrium mit überschüssigem Ammoniumchlorid in flüss. Ammoniak. Aus diesem Anlaß war es von Interesse, die Verbindung $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Na}]_4$ mit überschüssigem NH_4Br zu versetzen, um zu dem erwarteten tetrasekundären Phosphin der Formel $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}]_4$ zu gelangen. Tatsächlich bildet sich bei Zugabe von Ammoniumbromid zu der tiefroten, ammoniakalischen Lösung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Na}]_4$ (Molverhältnis 4 : 1) spontan

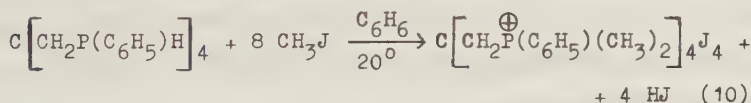
eine farblose, in flüss. Ammoniak unlösliche Verbindung. Dabei wird das gesamte Natrium als NaBr gebunden. Nach Abdampfen des NH_3 bei Raumtemperatur kann die Substanz mit Benzol oder Diäthyläther aufgenommen und vom NaBr-Bodensatz separiert werden. Sie ist in den beiden Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich.

Während in den eingangs erwähnten Organoarsenverbindungen eindeutig das Vorliegen von As-H-Bindungen auf IR- bzw. ^1H -NMR-spektroskopischem Wege bestätigt werden konnte, ist dies bei der eben beschriebenen Substanz nicht möglich. Man beobachtet keine scharfe (PH)-Valenzschwingung, wie dies allgemein bei Organophosphinen der Fall ist ⁵⁷⁾. Im Bereich von $2400 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ finden sich zwei sehr schwache, breite Absorptionen, die möglicherweise Schwingungen von (P-H-P)-Brücken zugeordnet werden können. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß es sich hierbei auch um Kombinations- bzw. Obertöne aus dem niederfrequenten Bereich handelt. Neben den Schwingungen des Neopentangerüsts und der Phenylgruppen finden sich im IR-Spektrum weiterhin Absorptionen von schwacher bis mittlerer Intensität bei $943, 893$ und 782 cm^{-1} . Bei den beiden zuerst genannten Banden könnte es sich um Deformationsschwingungen etwaiger (P-H-P)-Brücken handeln. Da im genannten Bereich (ca. 810 cm^{-1}) auch Schwingungen des Neopentangerüsts auftreten, müssen wegen der engen Frequenzlage auch Kopplungen zwischen beiden Schwingungsarten berücksichtigt werden. Eine zweifelsfreie Zuordnung ist somit nicht möglich.

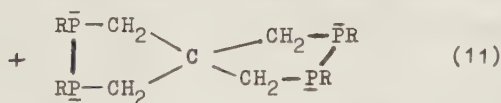
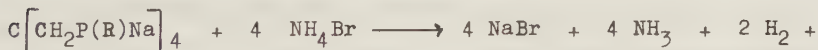
57) H. Stenzenberger u. H. Schindlbauer, Spectrochim. Acta 26 A, 1713 (1970).

Da auch das ^1H -NMR-Spektrum keine einwandfrei zuzuordnenden P-H-Signale liefert, ist man auf chemische Methoden angewiesen, die vermuteten P-H-Bindungen zu bestätigen.

Wird obiges Reaktionsprodukt, das vorbehaltlich als $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}]_4$ formuliert wird, in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur mit Methyljodid versetzt, so scheidet sich im Verlauf mehrerer Stunden ein farbloser, nur in DMF bzw. DMSO löslicher Niederschlag ab. Elementaranalyse, Leitfähigkeit sowie IR- und Massenspektrum zeigen, daß es sich um $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]_4\text{J}_4$ handelt. Seine Bildung erfolgt gemäß Gleichung (10).



Die Bildung von Jodwasserstoff bestätigt, daß ursprünglich ein tetrasekundäres Phosphin vorlag. Eine analytisch hiervon praktisch kaum unterscheidbare Verbindung (XII), deren Bildung gemäß Gleichung (11) im Ammonosystem ebenfalls denkbar wäre, kann somit ausgeschlossen werden.



(XII)

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

IX) Weitere Derivate des C[CH₂P(C₆H₅)₂]₄ mit Phosphor
in der Oxidationsstufe +V

Derivate von Phosphor in der Oxidationsstufe +V sind z.B. C[CH₂P(O)(C₆H₅)₂]₄ und C[CH₂P(Cl)₂(C₆H₅)₂]₄, die bereits früher beschrieben wurden ^{56,57a}). Während das Tetroxid C[CH₂P(O)(C₆H₅)₂]₄ sehr leicht durch Umsetzung von C[CH₂P(C₆H₅)₂]₄ mit H₂O₂ in Aceton zugänglich ist, bereitete die Darstellung speziell des C[CH₂P(Cl)₂(C₆H₅)₂]₄ wie in Kapitel X, 2) dargelegt wird, allgemeine Schwierigkeiten. Im folgenden wird für C[CH₂P(Cl)₂(C₆H₅)₂]₄ ein neuer Syntheseweg angegeben und das komplexchemische Verhalten von Tetrakis(diphenylphosphorylmethyl)methan und Tetrakis(diphenyldichlorophosphoranmethyl)methan gegenüber Lewisäuren beschrieben.

1) Tetrakis(diphenylphosphorylmethyl)methan

Aus spektroskopischen Daten folgt, daß in C[CH₂P(O)(C₆H₅)₂]₄ die PO-Doppelbindung einen Bindungsgrad von 1,9 besitzt; d.h. daß sie nur wenig im Sinne von $P=\bar{O} \leftrightarrow P^{\oplus}-\bar{O}^{\ominus}$ polarisiert ist. Diese Ergebnisse können nicht mehr gänzlich mit früheren Anschauungen über die PO-Bindung in Einklang gebracht werden ^{58,59}).

57 a) J. Ellermann u. D. Schirmacher, Chem. Ber. 102, 289 (1969).

58) C. L. Chernick u. H. Skinner, J. chem. Soc. [London] 1956, 1401.

59) J. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm u. L. E. Orgel, J. chem. Soc. [London] 1954, 332.

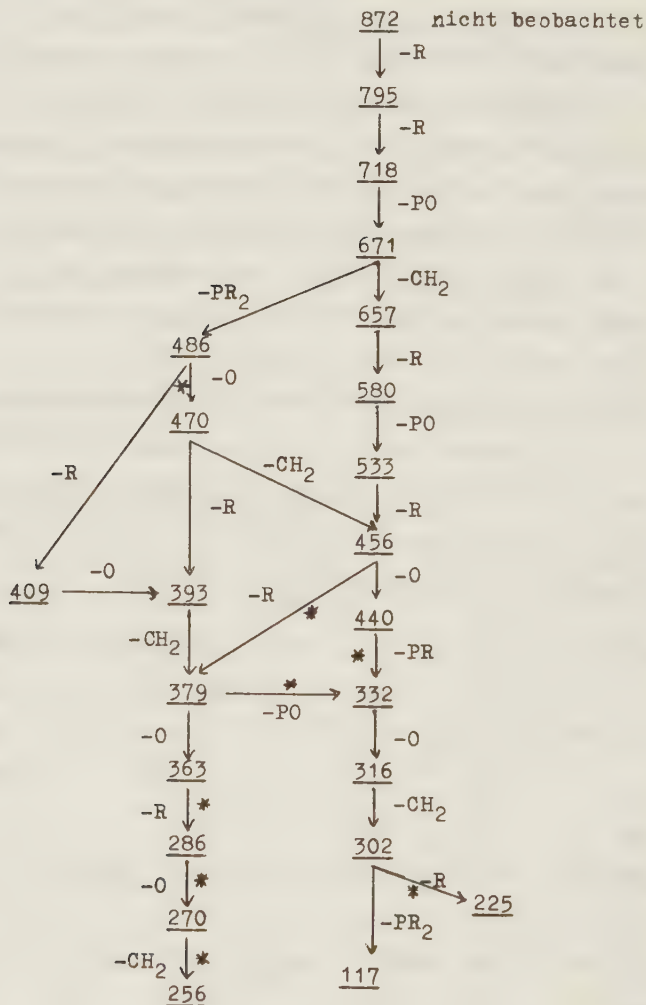
a) Das Massenspektrum von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$

Auf den folgenden Seiten ist das massenspektrometrische Fragmentierungsschema des Tetrakis(diphenylphosphorylmethyl)methans $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$ wiedergegeben. Der Molekülpeak ($m/e = 872$) konnte nicht beobachtet werden. Das erste zugeordnete Fragment ($m/e = 795$), entspricht $M^+ - C_6H_5$. Diesem Schritt schließt sich wiederum eine Phenylgruppenabspaltung an. Die weiteren Abbauschritte erfolgen unter Abspaltung von einfach geladenen bzw. Radikationen wie PO^+ ($m/e = 47$); $P(C_6H_5)_2^+$ ($m/e = 185$); $P(C_6H_5)^+$ ($m/e = 108$); sowie $C_6H_5^+$ ($m/e = 77$); O^+ ($m/e = 16$) und CH_2^+ ($m/e = 14$).

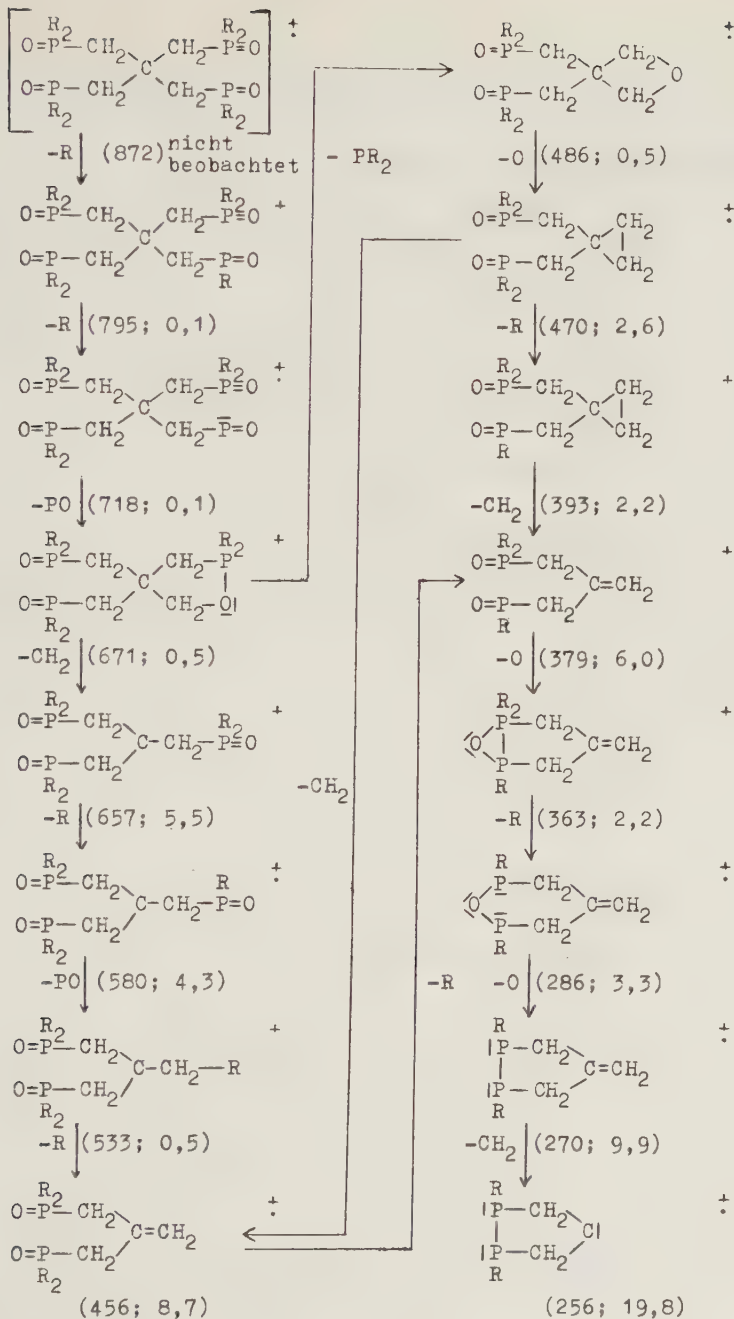
Eine Reihe von Übergängen konnte durch den Nachweis metastabiler Peaks gesichert werden. Mit der Formel $m^* = b^2/a$ (m^* , a und b in m/e -Einheiten), worin m^* dem metastabilen Peak, a und b dem höheren bzw. tieferen Massenpeak entspricht, wurden folgende Fragmentierungsschritte berechnet:

<u>Übergang</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>$m^* = b^2/a$ (ber.)</u>	<u>gef.</u>
486 → 470	470	486	454,4	454,0
456 → 379	379	456	315,0	315,0
440 → 332	332	440	250,5	250,0
379 → 332	332	379	290,8	292,0
363 → 286	286	363	225,3	225,0
302 → 225	225	302	167,6	167,0
286 → 270	270	286	254,8	255,0
270 → 256	256	270	242,7	243,0

Massenspektrometrisches Fragmentierungsschema (m/e) von
 $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ (Mol.-Gew. 872)

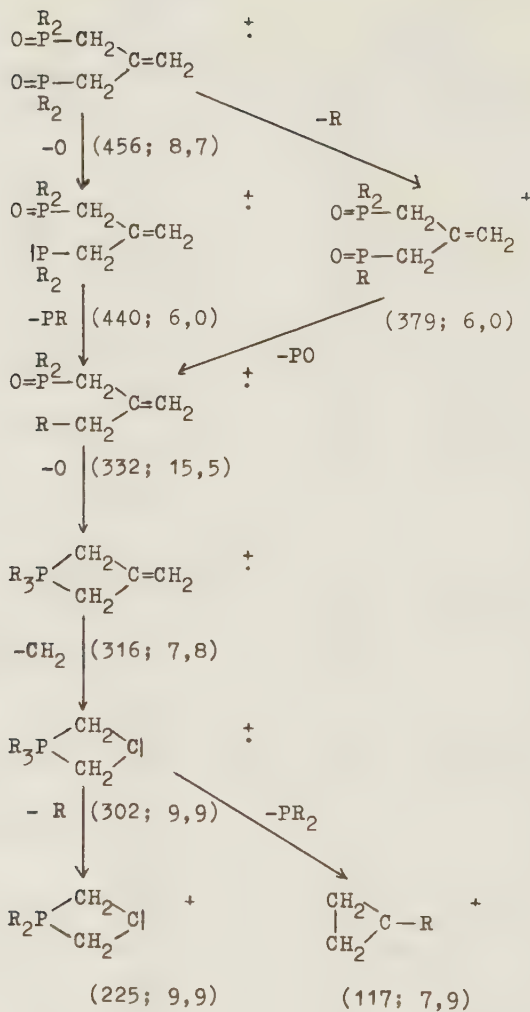


$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$



Fortsetzung
nächste Seite

R = C₆H₅



R = C₆H₅

weitere Fragmente:

<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
$ \begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ \text{O}=\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}^+ \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}-\text{P}-\text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{R} \end{array} $	409	0,6
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{R}_2^+$	216	50,0
$\text{P}(\text{O})\text{R}_2^+$	201	100,0
CH_2PR_2^+	199	19,8
PR_2^+	185	34,8
	183	24,9
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{R}^+$	139	6,0
$\text{HP}(\text{O})\text{R}^+$	125	19,9
HPR^+	109	9,9

2) Das chemische Verhalten von Triorganophosphinoxiden

Die nucleophile Reaktivität des Phosphorylsauerstoffs läßt sich weitgehend nach der Konzeption Pearsons ⁶⁰⁾ verstehen, wonach Sauerstoff als "harte Base" bevorzugt mit "harten Säuren" reagiert. Hierfür zwei Beispiele:

a) Phosphinoxide bilden mit anorganischen und organischen Säuren stabile Salze ⁶¹⁾, mit polaren Reagentien wie H_2O , Hydrate.

b) Phosphorylverbindungen zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur Wasserstoffbrückenbildung ⁶²⁾.

a) Bildung von Additionsverbindungen

Es ist bekannt, daß Phosphinoxide als Elektronendonatoren fungieren können und z.B. mit vielen Nichtmetallhalogeniden wie BF_3 ⁶³⁾, $AsCl_3$ ⁶⁴⁾, $SbCl_3$ ⁶⁴⁾, SiX_4 ⁶⁵⁾; Nichtmetalloxiden wie SO_3 ^{63,64,66)} und Metallhalogeniden wie u.a. $FeBr_2$ ⁶⁷⁾,

60) R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3533 (1963).

61) R. H. Pickard u. J. Kenyon, J. chem. Soc. [London] 89, 262 (1906).

62) M. Ringel, Zulassungsarbeit zum Staatsexamen, Universität Erlangen-Nürnberg 1970.

63) A. B. Burg u. W. E. Mc Kee, J. Amer. chem. Soc. 73, 4590 (1951).

64) I. Lindqvist u. G. Olofsson, Acta chem. Scand. 13, 1753 (1959).

65) K. Issleib u. H. Reinhold, Z. anorg. allg. Chem. 314, 113 (1962).

66) M. Becke-Goehring u. H. Thielemann, Z. anorg. allg. Chem. 308, 33 (1961).

67) J. C. Sheldou u. S. Y. Tyree, J. Amer. chem. Soc. 80, 4775 (1958).

CoCl_2 ^{68,69,70}) oder CuCl_2 ^{71,72}) stabile Additionsverbindungen bilden, in denen das Sauerstoffatom des Phosphinoxids eine σ -Donorbindung zu einem Elektronenakzeptor ausbildet. Zum Nachweis einer solchen Koordination eignen sich vor allem IR-Messungen. Die Bildung einer koordinativen Bindung vom Sauerstoff zum Metall bzw. Nichtmetall schwächt die Rückgabe von Elektronen des Sauerstoffs zum Phosphor und damit den PO-Bindungsgrad, was sich in einer starken Verschiebung der ν (PO)-Absorptionen nach niedrigen Wellenzahlen bemerkbar macht ^{67,70}).

Additionsverbindungen von Phosphinoxiden wurden bereits 1861 von Hofmann ⁷³) beschrieben, welcher $\text{ZnJ}_2 \left[\text{OP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \right]$ darstellte. Sheldon und Tyree ⁶⁷) studierten in jüngerer Zeit $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Man erkennt hieraus das Bestreben derartiger Phosphinoxide, mit Metallsalzen im Molverhältnis 2 : 1 zu reagieren. Im allgemeinen liegt der Schmelzpunkt bei den Addukten höher als der des betreffenden Phosphinoxids.

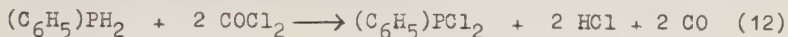
-
- 68) E. Bannister u. F. A. Cotton, J. chem. Soc. [London] 1960, 1878.
- 69) K. Issleib u. B. Mitscherling, Z. anorg. allg. Chem. 304, 73 (1960).
- 70) F. A. Cotton, R. D. Barnes u. E. Bannister, J. chem. Soc. [London] 1960, 2199.
- 71) R. Hulme, G. D. Leigh u. I. R. Beattie, J. chem. Soc. [London] 1960, 366.
- 72) D. M. L. Goodgame u. F. A. Cotton, J. chem. Soc. [London] 1961, 2298.
- 73) A. W. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. I, 2 (1861).

3) Darstellung und chemisches Verhalten von Triorgano-
dihalogenophosphoranen

Über Additionsreaktionen von tertiären aliphatischen wie aromatischen Phosphinen mit elementarem Halogen, besonders mit Chlor im Molverhältnis 1 : 1, berichteten bereits zahlreiche Autoren ⁷⁴⁻⁷⁹). Die von ihnen dargestellten Dihalogenophosphorane der allgemeinen Formel R_3PX_2 werden teils als ölige, teils als feste Substanzen beschrieben. Dieser Weg der direkten Umsetzung tertiärer Phosphine findet vor allem bei der Synthese der Bromide und Jodide Anwendung. Bei der stürmisch verlaufenden, exothermen Chlorierung können ferner Nebenreaktionen eintreten, die besonders bei den Trialkylphosphinen zu in der Kohlenstoffkette chlorierten Verbindungen führen ^{80,81}). Auf diese Weise hergestellte

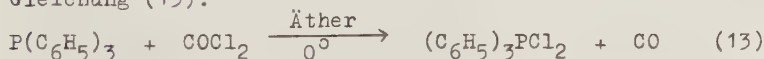
-
- 74) A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 181, 265 (1876).
75) A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 315, 43 (1901).
76) A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 164, 9 (1872).
77) J. N. Collie u. F. Reynolds, J. chem. Soc. [London] 107, 367 (1915).
78) I. K. Jackson, W. C. Davies u. W. J. Jones, J. chem. Soc. [London] 132, 2298 (1930).
79) L. Anschütz, H. Kraft u. K. Schmiät, Liebigs Ann. Chem. 542, 14 (1939).
80) A. Cahours u. A. W. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. 104, 1 (1857).
81) K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. 250, 257 (1943).

Triorganodihalogenophosphorane sind daher häufig verunreinigt, was sich äußerlich durch den öligen Charakter der Produkte bemerkbar macht. Bereits 1879 wurde von Michaelis ⁴⁰⁾ ein neuer Weg zur Darstellung von Phenyl-dichlorphosphin aus Phenylphosphin eingeschlagen. Er verwandte an Stelle elementaren Chlors Phosgen, das mit Phenylphosphin gemäß Gleichung (12) reagiert.



a) Triorganodichlorophosphorane durch Chlorierung
tertiärer Phosphine mit Phosgen ⁸²⁾

Im Rahmen seiner Dissertation hat zuerst Büchner ⁸³⁾ gefunden, daß $P(C_6H_5)_3$ von Phosgen rasch chloriert wird gemäß Gleichung (13).



Dieses Verfahren besitzt eine große Anwendungsbreite, wie Appel et al. ⁸²⁾ fanden. Gegenüber den bekannten Verfahren der direkten Chlorierung bietet dieser Syntheseweg große Vorteile, da keine Nebenreaktionen ablaufen; insbesondere ist keine Chlorierung der aromatischen Substituenten am Phosphor zu befürchten. Die Substanzen fallen stets rein an, die Umsetzung benötigt relativ kurze Zeit und die Aufarbeitung ist wegen der gasförmigen Natur von $COCl_2$ und CO

82) R. Appel, B. Blaser u. G. Siegemund, Z. anorg. allg. Chem. 363, 176 (1968).

83) O. Büchner, Dissertation, Universität Heidelberg 1962.

denkbar einfach. Zur Mäßigung der Umsetzung arbeitet man i.a. in Lösungsmitteln wie CCl_4 , CH_2Cl_2 , C_6H_6 oder dergl. unter Kühlung. Oxidationsempfindliche Phosphine setzt man günstigerweise in Stickstoffatmosphäre um. Die Triorganodihalogenophosphorane sind mit Ausnahme der Jodide außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. Bei der Hydrolyse gehen sie i.a. glatt in Phosphinoxide oder deren Hydrate über.

b) Zur Konstitution der Triorganodihalogenophosphorane ⁸⁴⁾

Unter der Annahme, daß in den Triorganodihalogenophosphoranen die organischen Reste durch eine normale Kovalenz an Phosphor gebunden sind, kann man für die Bindung der Halogenatome zwei Möglichkeiten diskutieren. Auf der einen Seite können sie gleichartig gebunden sein, zum anderen können sie sich hinsichtlich ihres Bindungsgrades oder ihrer Bindungsart unterscheiden. Für den letzten Fall bedeutet das auch eine unterschiedliche Position der Halogenatome im strukturellen Aufbau. Für die Phosphor-Halogen-Bindungen werden sowohl kovalente als auch teilweise ionogene Formen diskutiert ^{84,85,86,87)}. Während der salzartige Charakter sich in Lösung durch Leitfähigkeitsmessungen

84) K. Issleib u. W. Seidel, Z. anorg. allg. Chem. 288, 201 (1956).

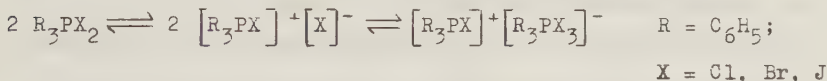
85) A. D. Beveridge u. G. S. Harris, J. chem. Soc. [London] 1964, 6076.

86) G. S. Harris, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 65.

87) J. Goubeau u. R. Baumgärtner, Z. Elektrochem. 64, 598 (1960).

feststellen läßt, ist dies in Festsubstanz schwierig.

In Lösung wären, wenn die Triorganodihalogenophosphorane Leitfähigkeit zeigen, folgende Strukturmöglichkeiten denkbar in Analogie zu den Phosphorpentahalogeniden ⁸⁸⁾.



Die Existenz von Phosphoniumkationen kann in Gegenwart einer starken Lewis-Säure, wie z.B. SbCl₅ ⁸⁴⁾, bewiesen werden. Von den oben aufgezeigten Strukturmöglichkeiten wandeln sich bei Versetzen mit einem starken Elektronenakzeptor höchstwahrscheinlich alle obigen Spezies in das Phosphoniumsalz $R PX^+ LX^-$ um, wobei L die Lewis-Säure ist ⁸⁹⁾.

4) Die Darstellung von $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$ durch Phosgenbehandlung des tetratertiären Phosphins $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$

Das Oktachlorderivat $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$ des Tetrakis-(diphenylphosphinomethyl)methans kann man durch Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit einer stöchiometrischen Menge Chlor bei -70° darstellen. Dabei ist die genaue Einhaltung des entsprechenden Molverhältnisses tetratertiäres Phosphin : Chlor von ausschlaggebender Bedeutung, da durch überschüssiges Chlor sonst Produkte erhalten werden, die in ihrer Zusammensetzung chlorreicher sind als die erwarteten Oktachloride. Einfacher und reiner erhält man dagegen das Oktachlor-

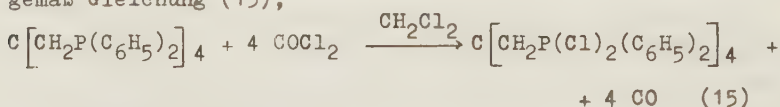
88) G. A. Wiley u. W. R. Stine, Tetrahedron Letters [London] 24, 2321 (1967).

89) I. R. Beattie u. M. Webster, J. chem. Soc. [London] 1963, 38.

derivat von $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ durch Umsetzung von peinlichst getrocknetem Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan-tetroxid mit Phosphor(V)chlorid in Dichlormethan durch Erhitzen unter Rückfluß gemäß Gleichung (14) 90).



In dem von Büchner 83) zuerst an Triphenylphosphin erprobten Verfahren der Chlorierung mittels Phosgen, steht nun auch ein wesentlich verbesserter Zugang zu dem Oktachlorderivat $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$ des tetratertiären Phosphins $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ zur Verfügung. Hierbei leitet man einen gut getrockneten Phosgenstrom in die mit Eis/Kochsalz gekühlte Lösung des Phosphins in Methylenchlorid. Die Umsetzung verläuft quantitativ und ist nach etwa 45 Minuten abgeschlossen. Man erhält auf diese Weise ein sehr reines Präparat gemäß Gleichung (15),

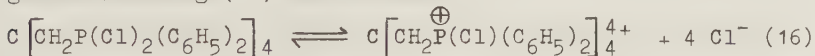


welches für die weiteren Umsetzungen in Methylenchlorid direkt verwendbar ist.

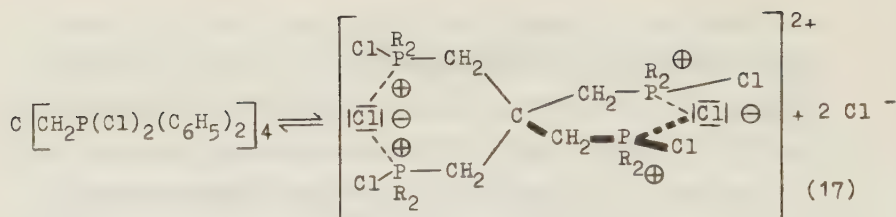
Das Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan-oktachlorid $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$, welches in Dichlormethan sehr gut löslich ist, zeigt in diesem Lösungsmittel keinerlei Leitfähigkeit. Daher ist anzunehmen, daß es nicht nur im Methylenchlorid, sondern auch im Festzustand molekular vorliegt. Eine salzartige Struktur mit freien Halogenidionen, $C[CH_2P^{\oplus}(Cl)(C_6H_5)_2]_4^{4+} 4 Cl^-$, kann daher ausgeschlossen werden.

90) J. Ellermann u. D. Schirmacher, Chem. Ber. 102, 289 (1969).

Auf Grund von IR-Spektren muß jedoch eine zwitterionische Struktur $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Cl})\overset{\oplus}{\text{PCH}_2} \right]_2 \text{C} \left[\text{CH}_2\overset{\ominus}{\text{P}}(\text{Cl})_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_2$ für den Festzustand in Betracht gezogen werden. In Dichlormethan dürfte es dann infolge der Nachbarstellung von anionischem und kationischem Phosphor, die durch das Neopentangerüst immer gegeben ist, sehr schnell zu einer Umlagerung zu $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_4$ kommen. Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen in CH_2Cl_2 konnten wegen des hohen Dampfdruckes dieses Lösungsmittels nicht durchgeführt werden. Molekulargewichtsbestimmungen in anderen Lösungsmitteln waren auch nicht möglich, da, wie z.B. Leitfähigkeitsmessungen in Acetonitril und Dimethylformamid zeigen, hier Dissoziationen gemäß Gleichung (16) stattfinden ⁹⁰⁾.



Diese Dissoziation ist jedoch nicht vollständig. Die Leitfähigkeiten entsprechen nur noch in etwa denen von 1 : 2 Elektrolyten. Es erscheint daher denkbar, daß infolge der tetrafunktionellen Chelatwirkungsweise dieser neopentangerüsthaltigen Verbindungen (s. S. 5; II f), von den abdissoziierbaren vier Chloridionen zwei in Brückenfunktionen durch die positivierten Phosphoratome gebunden werden. Dies würde bedeuten, daß es nicht entsprechend Gleichung (16) zu einer vollständigen, sondern nur, entsprechend Gleichung (17), zu einer partiellen Dissoziation kommt ⁹⁰⁾.



R = C₆H₅

(XIII)

X) Halogeno-Eisen-Komplexe mit den Liganden $C [CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$
und $C [CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$

1) Einleitung

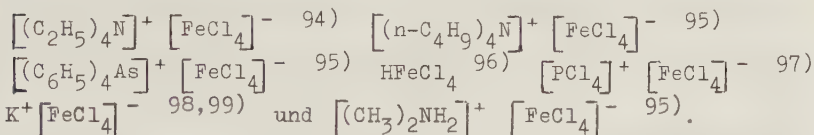
Von Eisen(III)-salzen wie Fe(ClO₄)₃, FeCl₃, FeBr₃ oder Fe(NO₃)₃ ist bekannt, daß sie mit Elektronendonatormolekülen, z.B. (C₆H₅)₃PO, Komplexe vom Typ FeL₄(ClO₄)₃ und FeL₂X₃ bilden [L = (C₆H₅)₃PO; X = Cl, Br, NO₃] ^{68,91-93}. Dabei enthält, wie Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol zeigen, der Perchlorat-Komplex planare [FeL₄]³⁺-Ionen, während den Halogenkomplexen die Struktur trans-[FeL₄X₂]⁺ [FeX₄]⁻ zukommt.

91) D. J. Phillips u. S. Y. Tyree, J. Amer. chem. Soc. 83, 1806 (1961).

92) M. J. Frazer, W. Gerrard u. R. Twaits, J. inorg. nuclear Chem. 25, 637 (1963).

93) S. A. Cotton u. J. F. Gibson, J. chem. Soc. (A) 1971, 859.

Chloridübertragungen an wasserfreies FeCl_3 sind u.a. bei der Darstellung folgender Verbindungen verwirklicht worden:



Man erhält sie durch Zusammengeben äquimolarer Mengen des entsprechenden $[\text{R}_4\text{E}]^+ [\text{Cl}]^-$ (R = organischer Rest, E = Element) und wasserfreiem FeCl_3 in Äthanol. $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+ [\text{FeCl}_4]^-$ wird dargestellt durch Erhitzen von Eisen(III)chloridhydrat und Dimethylammoniumhydrochlorid in 6 M HCl. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels werden diese Verbindungen kristallin gewonnen.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen war es von Interesse, die polyfunktionellen Liganden $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ und $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit Eisen(III)chlorid umzusetzen.

94) N. S. Gill, J. chem. Soc. [London] 1961, 3512.

95) M. T. Vala u. P. J. Mc Corthy, Spectrochim. Acta 26 A, 2184 (1970).

96) N. H. Nachtrieb u. J. G. Conway, J. Amer. chem. Soc. 70, 3547 (1948).

97) T. J. Kistenmacher u. G. D. Stucky, Inorg. Chem. 7, 2150 (1968).

98) H. L. Friedman, J. Amer. chem. Soc. 74, 5 (1952).

99) D. E. Metzler u. R. J. Myers, J. Amer. chem. Soc. 72, 3776 (1950).

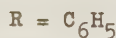
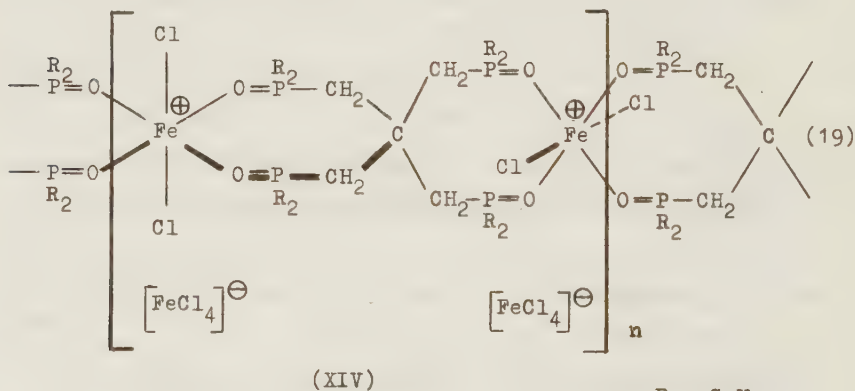
2) Umsetzungen

Als geeignetes Lösungsmittel für diese Umsetzungen bietet sich Acetonitril an. Um einen quantitativen Umsatz zu erzielen, arbeitet man zweckmäßig in Lösung und nicht in Suspension (wie z.B. in Diäthyläther).

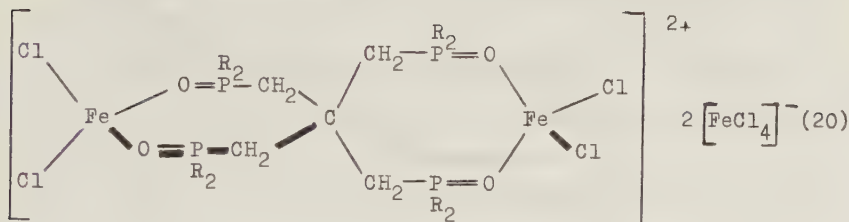
Von FeCl_3 ist bekannt, daß es in Acetonitril entsprechend Gleichung (18) ionisiert ¹⁰⁰⁾.



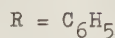
Demgemäß setzt sich FeCl_3 in diesem Solvens mit $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2]_4$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) nach Gl. (19) und (20) um, je nachdem, ob man ein Molverhältnis von 2 : 1 bzw. 4 : 1 wählt.



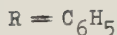
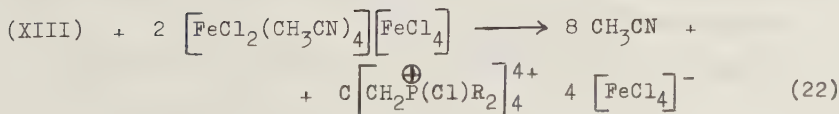
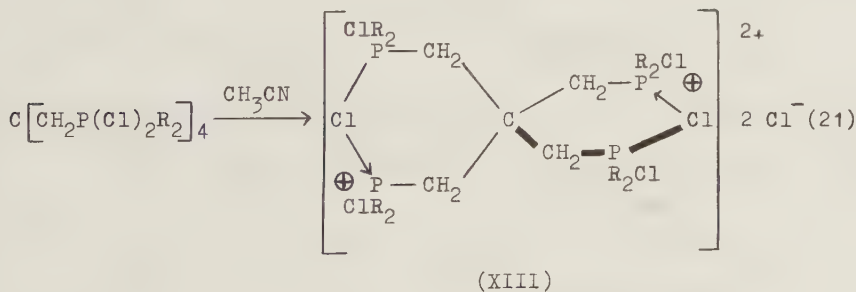
100) T. C. Waddington, Non Aqueous Solvent Systems, p. 244, Academic Press, London and New York (1965).



(XV)

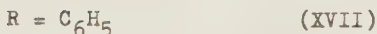
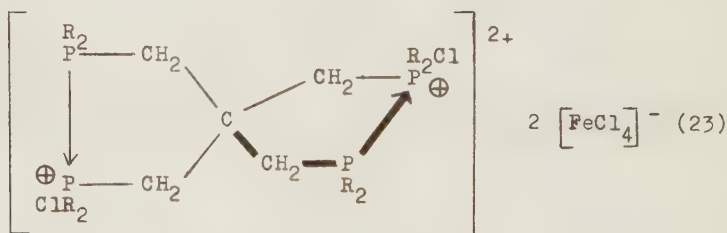
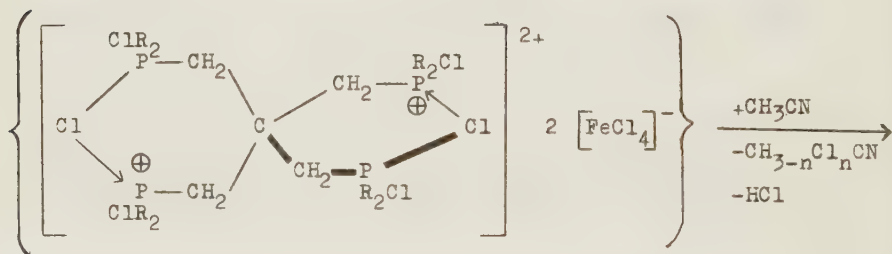
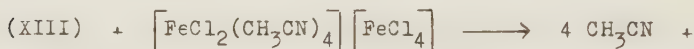


$\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2\text{R}_2 \right]_4$, das sich in Acetonitril wie ein 1 : 2-Elektrolyt verhält [Gl. (21)]⁹⁰⁾, reagiert in diesem Solvens mit 4 Mol FeCl_3 unter Bildung des 1 : 4-Elektrolyten (XVI) [Gl. (22)].



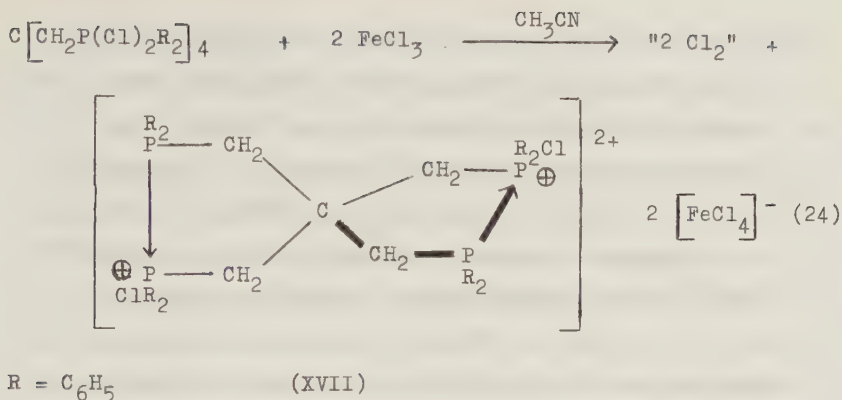
(XVI)

Setzt man die Komponenten in CH_3CN im Molverhältnis 1 : 2 um, so kann man überraschenderweise das Kation von (XIII) nicht stabilisieren. Vielmehr erhält man bei gleichzeitiger Chlorierung des Acetonitrils (massenspektroskopischer Nachweis von ClCH_2CN , $m/e = 75$; Cl_2CHCN , $m/e = 109$; Cl_3CCN , $m/e = 143$, im Lösungsmittel) und HCl -Freisetzung den 1 : 2-Elektrolyten (XVII) [Gl. (23)] .



Die Bildung von (XIV - XVII) ist quantitativ, wenn man das Lösungsmittel im Vakuum abzieht.

Die Reaktion (23) verläuft nach der Gesamtgleichung (24):



Ob " Cl_2 " als chlorierendes Agens tatsächlich auftritt, konnte nicht bewiesen werden. Insgesamt finden sich in der Literatur verschiedene Hinweise, daß Acetonitril auf direktem Wege chlorierbar ist ¹⁰¹⁻¹⁰⁴). Unter anderem wurde auch das Verhalten von PCl_5 gegenüber Acetonitril bei verschiedenen Reaktionsbedingungen (Molverhältnisse und Temperaturen) beschrieben ¹⁰⁵). Es wäre aber auch

101) J. J. Gray u. F. Burgess, ICI, Brit. Pat. 568.670 u. 567.289 (1945); cit. n. Chem. Abstracts 41, 4508h (1947); US.-Pat. 2.426.091 (1947).

102) F. N. Stepanov u. N. I. Shirokova, Zhur. Obsheei Khim. 25, 941 (1955); J. Gen. Chem. USSR. 25, 905 (1955).

103) Röhm & Haas Co., US.-Pat. 2.283.237 (1942).

104) IG-Farbenind. DRP. 694.479 (1937).

105) M. Becke-Goehring, Fortschritte der chemischen Forschung, Bd. 10, Heft 2, Mai 1968, S. 207; Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

denkbar, daß die Dichlorophosphorangruppen $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ direkt eine chlorierende Wirkung auf CH_3CN ausüben. Von dem diesen Gruppen entsprechenden PCl_5 ist bekannt, daß es bei Raumtemperatur und kurzen Kontaktzeiten mit CH_3CN keine Reaktion zeigt und in diesem Lösungsmittel lediglich als unsolvatisiertes Ionenpaar gemäß $\text{PCl}_4^+ \text{PCl}_6^-$ vorliegt ⁸⁹⁾. Bei erhöhten Reaktionstemperaturen hingegen wirkt PCl_5 auf CH_3CN chlorierend. In der Mehrzahl der Fälle wurden allerdings stickstoffhaltige Chlorophosphoran-Derivate erhalten ¹⁰⁵⁾.

Im vorliegenden Fall wurde $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ mit 2 Mol FeCl_3 zwar bei Raumtemperatur, aber über sehr lange Reaktionszeiten (ca. 3 Wochen) umgesetzt. Unter diesen Bedingungen scheinen die nicht durch FeCl_3 beanspruchten Chlorophosphorangruppen chlorierende Wirkung auf Acetonitril auszuüben.

3) Leitfähigkeiten

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit den Halogeno-Eisen-Komplexen in 10^{-3} bis 10^{-4} molaren Nitrobenzollösungen durchgeführt. Lösungsmittel mit starken Koordinationstendenzen, wie CH_3CN , sind für Leitfähigkeitsmessungen an diesen Komplexen nicht geeignet. In derartigen Solventien kommt es nämlich zum stufenweisen Zerfall der Komplexe unter Freisetzung der koordinierten Ligandengruppen, während gleichzeitig neue Solvat-Komplexe entstehen. Dies folgt z.B. aus dem IR-Spektrum des in CH_3CN gelösten

$C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 4 FeCl_3$ (XV). Neben den Absorptionen koordinierter (PO)-Gruppen bei 1075, 1090 und 1175 cm^{-1} , findet sich auch eine sehr intensive Bande bei 1190 cm^{-1} , die freien Phosphinoxidgruppen zuzuordnen ist $\{C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4: \nu(PO) = 1190\text{ cm}^{-1}\}$.

Das Festkörper-IR-Spektrum des genannten Komplexes zeigt hingegen nur Absorptionen koordinierter Phosphinoxidgruppen bei 1090 und 1060 cm^{-1} .

In Tabelle (IV) sind die beobachteten molaren Leitfähigkeiten zusammengestellt. Wie von anderen Autoren bereits früher festgestellt ^{91,106,107)}, liegen unter den genannten Bedingungen die Leitfähigkeiten von 1 : 1-Elektrolyten in Nitrobenzol bei ca. 25-30 $[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$ und von 1 : 2-Elektrolyten bei ca. 45-60 $[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$. Dementsprechend sollten 1 : 3- und 1 : 4-Elektrolyte Leitfähigkeiten in den Bereichen von ca. 75-90 bzw. 110-130 $[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$ zeigen.

Für 10^{-3} molare Lösungen in DMF gelten etwa folgende Bereiche ⁹¹⁾: 70-80 $[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2]$ für 1 : 1-Elektrolyte, 135-175 $[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2]$ für 1 : 2-Elektrolyte und 200-250 $[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2]$ für 1 : 3-Elektrolyte.

106) E. G. Taylor u. C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 69, 1731 (1947).

107) C. M. Harris u. R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] 1956, 4375.

Tabelle (IV)

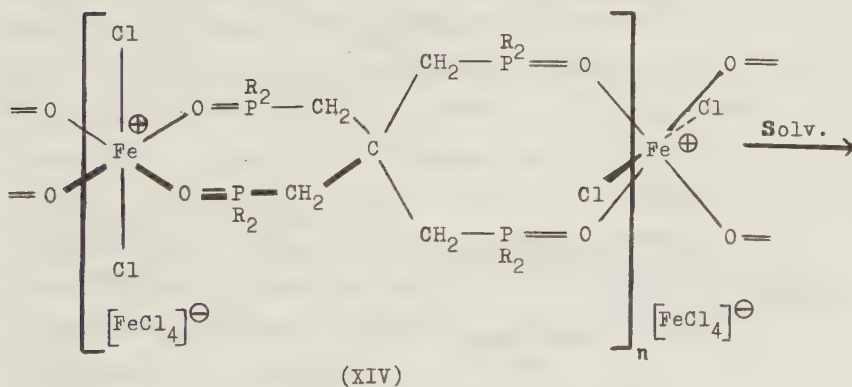
Molare Leitfähigkeiten der in Nitrobenzol bzw. DMF gelösten Halogeno-Eisen-Komplexe in $[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$

Verbindung	Konzentration [10^{-3} Mol/l]		Λ_m [$\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$]		Elektrolyt
	Nitro- benzol	DMF	Nitro- benzol	DMF	
$\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2]_4 \cdot 2 \text{ FeCl}_3$	0,261	0,714	54	110	1 : 2
$\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2]_4 \cdot 4 \text{ FeCl}_3$	0,500	0,751	110	196	1 : 4
$\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Cl}_2]_4 \cdot 4 \text{ FeCl}_3$	0,952		115		1 : 4
$\text{C} \begin{matrix} [\text{CH}_2\text{PR}_2]_2 \\ [\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Cl}_2]_2 \end{matrix} \cdot 2 \text{ FeCl}_3$	0,657		66		1 : 2

R = C_6H_5

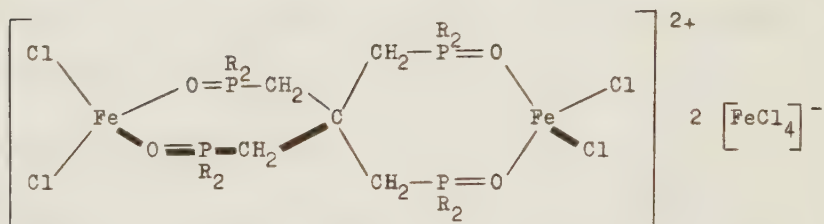
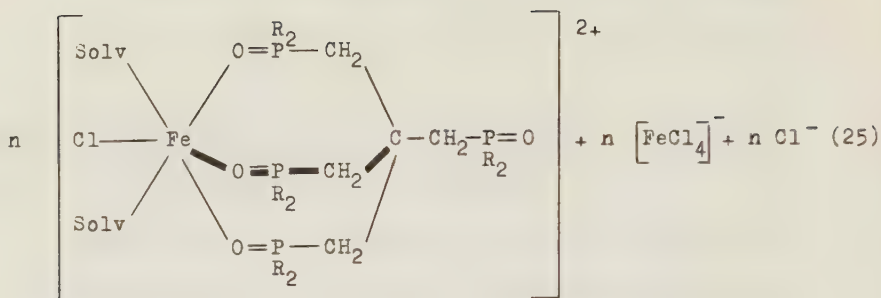
Die Komplexe mit einem Verhältnis von Metall : Ligand = 4 : 1, sind somit in Nitrobenzol 4 : 1-Elektrolyte; diejenigen mit einem Metall-Liganden-Verhältnis = 2 : 1, sind 2 : 1-Elektrolyte. Eine Diskussion dieser Ergebnisse erfolgt in Zusammenhang mit der IR-spektroskopischen Strukturermittlung.

Während die beobachteten Leitfähigkeiten in Übereinstimmung mit den Strukturvorschlägen (XVI) und (XVII) stehen, erklären sie die von den Phosphinoxid-Derivaten (XIV) und (XV) nicht zwanglos. Es ist anzunehmen, daß diese bereits durch den schwachen Donor Nitrobenzol gemäß Gl. (25) und (26) solvolytisch gespalten werden. Aus der Chemie in wässrigen Systemen ist bekannt, daß sich in positiv geladenen, oktaedrischen Eisen(III)-Komplexen das letzte Cl nur schwer durch O-Donatoren ersetzen läßt. Trägt man diesem Umstand Rechnung, so lassen sich die Leitfähigkeiten von (XIV) und (XV) erklären.

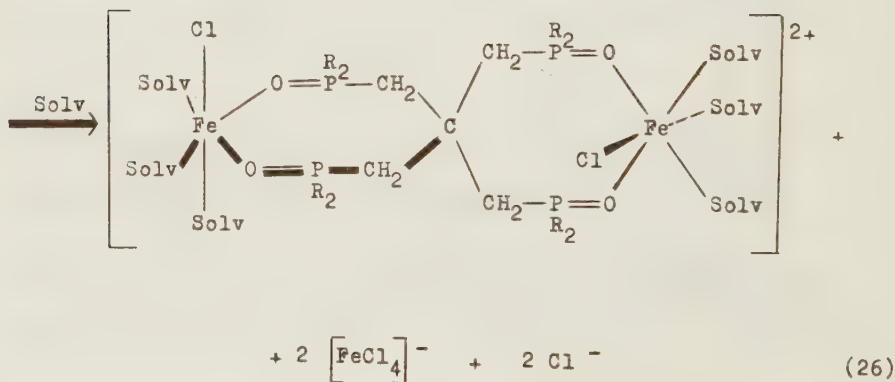


Solv. = $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

R = C_6H_5



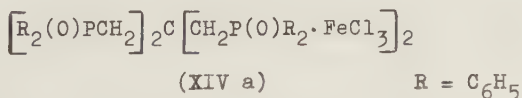
(XV)



Unglücklicherweise lassen sich freie Phosphinoxidgruppen $\left[\nu (\text{P-O}) \text{ bei ca. } 1190 \text{ cm}^{-1} \right]$ in Nitrobenzollösung wegen der in diesem Bereich auftretenden starken Eigenabsorptionen des Lösungsmittels nicht nachweisen. Eine spektroskopische Beweisführung für den Vorgang (25) ist somit nicht möglich.

4) IR-Spektren

Die Festkörper-IR-Spektren der Phosphinoxid-Komplexe (XIV) und (XV) zeigen sehr intensive $\nu (\text{P-O})$ -Banden der koordinierten Phosphinoxidgruppen im Bereich von 1100 - 1050 cm^{-1} . Diese Banden sind gegenüber der $\nu (\text{P-O})$ -Absorption des freien Liganden um mehr als 100 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben (Tabelle V). Im Vergleich zu entsprechenden Triphenylphosphinoxid-Komplexen des Eisens (70,93,108) ist diese Verschiebung relativ groß. Dies entspricht jedoch den Erwartungen, da die $\left[-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]$ -Gruppierung ein stärkerer Elektronendonator ist, als das nur Phenylgruppen enthaltende $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$. Auf Grund der analytischen Zusammensetzung $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2 \right]_4 \cdot 2 \text{FeCl}_3$ könnte man für (XIV) im Festzustand auch eine Struktur entsprechend (XIV a) mit nicht koordinierten Phosphinoxidgruppen $\left[\nu (\text{P-O}) \text{ bei } 1191 \text{ cm}^{-1} \right]$ 56) erwarten.



108) E. Lindner, R. Lehner u. H. Scheer, Chem. Ber. 100, 1331 (1967).

Tabelle (V)

Charakteristische *) IR-Absorptionen der Halogeno-Eisen-Komplexe

Strukturnummer:	(XIV)		(XV)
Zuordnung:	C $\left[CH_2P(O)R_2\right]_4$	C $\left[CH_2P(O)R_2\right]_4$ • 2 FeCl ₃	C $\left[CH_2P(O)R_2\right]_4$ • 4 FeCl ₃
$\nu_1(P-C_6H_5)$	1118 sst 1105 m	1129 sst 1120 Sch	1130 sst 1120 Sch
$\nu(P-O)$	1191 sst	1090 st 1060 Sch	1090 sst 1060 st Sch
$\nu(Fe-Cl)$ tetraedr. und $\nu(Fe-O)$	{	431 s-m 421 s Sch	455 m 427 m Sch 419 m-st
γ_1R			416 s-m 398 s
$\delta(CC_4)$ $\nu(Fe-Cl) [FeCl_4]^-$ $\delta(CC_4)$	374 s 350 s-m	380 st } b	400 Sch 383 st 358 m
$\delta(POFe)$			333 s-m 336 m
$\delta[OP(C_6H_5)_2]$	303 s-m	293 s-m	291 s-m
$\nu(Fe-Cl)$ oktaedr., trans		283 s-m	
$\delta[OP(C_6H_5)_2]$	287 s-m	273 s-m	273 s-m

*) Unterhalb 450 cm^{-1} sind alle Absorptionen aufgeführt;

Abkürzungen: R = C_6H_5 ; sst = sehr stark, st = stark,

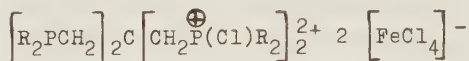
**) $\delta[P(C_6H_5)_2]$

(fest in KBr) in cm^{-1}

	(XVI)	(XVII)
	$\text{C} \left[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Cl}_2 \right]_4$ $\cdot 4 \text{FeCl}_3$	$\left[\text{R}_2\text{PCH}_2 \right]_2 \text{C} \left[\text{CH}_2\text{PR}_2\text{Cl}_2 \right]_2$ $\cdot 2 \text{FeCl}_3$
1120 sst	1125 Sch	1125 sst
1110 Sch	1113 sst	1113 Sch
	1103 Sch	
390 ss	400 Sch	
	378 sst,b	383 sst,b
	365 Sch	
338 s-m,b	332 s-m	332 s
306 s **		305 ss **
292 s **		293 ss **

m = mittel, s = schwach, b = breit, Sch = Schulter.

Da jedoch im Festkörper-IR-Spektrum von $C[CH_2P(O)R_2]_4 \cdot 2 FeCl_3$ keine Absorptionen in dem oben genannten Bereich auftreten, kann für dieses eine Struktur (XIV a) ausgeschlossen werden. Auch für (XVII) ließe sich auf Grund seiner analytischen Zusammensetzung eine Struktur (XVII a) mit freien, tertiären Phosphingruppen formulieren.



(XVII a)

$R = C_6H_5$

Im IR-Spektrum fehlt aber die für derartige freie, tertiäre Phosphingruppen charakteristische, nahezu lagekonstante $\nu_1(P-C_6H_5)$ ⁴⁾ bei 1093 cm^{-1} , so daß eine Struktur entsprechend (XVII a) unwahrscheinlich erscheint. Vielmehr beobachtet man nur die sehr intensitätsstarken $\nu_1(P-C_6H_5)$ -Absorptionen von 4- bzw. 5-bindigen $(P-C_6H_5)$ -Gruppen bei 1125 und 1113 cm^{-1} . Dementsprechend wird gemäß (XVII) eine intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen tertiären Phosphin- und quarternären Phosphoniumgruppen angenommen. Da das Neopentangerüst ein geminales System darstellt, sind solche intramolekularen Wechselwirkungen besonders begünstigt. Eine Stützung des Strukturvorschlages (XVII) durch ^{31}P -Kernresonanzmessungen ist wegen des paramagnetischen $[FeCl_4]^-$ -Ions nicht möglich. Bei $[B(C_6H_5)_4]^-$ als Gegenion wird keine ausreichende Löslichkeit (z.B. in DMSO) für ^{31}P -Kernresonanzmessungen erreicht. Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Phosphor(III)- und Phosphonium-Verbindungen, die schließlich zur Bildung

ionogener Komplexe führen, sind in der Literatur 109-111) schon verschiedentlich beschrieben worden. Sämtliche Komplexe zeigen in Übereinstimmung mit den Strukturvorschlägen (XIV)-(XVII) im langwelligen IR-Bereich die charakteristische und intensitätsstarke $\nu_3(\text{FeCl}_4^-)$ -Bande (T_d -Symmetrie, Rasse F_2) bei ca. 380 cm^{-1} (Literaturwerte 112-114): $377\text{-}385\text{ cm}^{-1}$). Weiterhin findet sich in den Spektren aller Komplexe eine schwache bis mittlere Absorption bei ca. 330 cm^{-1} (Tab. V). Das $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ion weist an dieser Stelle im Raman-Spektrum die IR-verbotene $\nu_1(\text{FeCl}_4^-)$ der Rasse A_1 auf. Es wäre denkbar, daß in Komplexen (XIV)-(XVII) im Festzustand die T_d -Symmetrie der $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ionen erniedrigt ist und diese Schwingung dann IR-aktiv wird. Allerdings sollte bei einer Symmetrieeerniedrigung auch die ν_3 -Bande (F_2) aufgespalten sein. Für die Halogenophosphonium-Komplexe (XVI) und (XVII)

-
- 109) M. F. Ali u. G. S. Harris, Chem. Commun. 1966, 819.
110) E. Lindner u. H. Schleß, Chem. Ber. 99, 3331 (1966).
111) J. Ellermann u. W. H. Gruber, Chem. Ber. 102, 1 (1969).
112) D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward-Arnold-Publishers, London (1967) p. 49.
113) J. S. Avery, C. D. Burbridge u. D. M. L. Goodgame, Spectrochim. Acta 24 A, 1721 (1968).
114) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons, New York, (1970) p. 110.

erscheint diese Interpretation der Banden um 330 cm^{-1} fragwürdig, da das Ligandengerüst an dieser Stelle ebenfalls eine Eigenabsorption besitzt. Auch für die Phosphin-oxid-Komplexe ist diese Interpretation nicht zweifelsfrei. Wie Deacon und Green ¹¹⁵⁾ an Komplexen vom Typ $(\text{R}_3\text{PO})_2\text{ZnX}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) zeigen konnten, treten bei der Komplexbildung von Triphenylphosphinoxid mit den Zinkhalogeniden neue Banden um 330 cm^{-1} auf, die im $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ nicht vorhanden sind. Sie werden von diesen Autoren als Komponente einer $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-P-O})$ -Deformationsschwingung bzw. (Zn-O) -Valenzschwingung gedeutet. Wegen der nahen Lage zu den $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-P-O})$ -Deformationsschwingungen ⁵⁶⁾ bei 300 und 290 cm^{-1} nehmen wir an, daß in den vorliegenden Phosphinoxid-Komplexen (XIV) und (XV) die Banden um 330 cm^{-1} vorwiegend den Charakter von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P-O-Fe}]$ -Deformationsschwingungen haben. Bemerkenswerterweise werden die δ $[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ des freien Liganden bei der Komplexbildung gleichzeitig um ca. 10 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dieser Tatbestand deutet auf eine Kopplung hin.

Die mittleren bis starken Banden zwischen 420 und 430 cm^{-1} , die in den IR-Spektren von (XIV) und (XV) neu auftreten und im $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ nicht vorhanden sind, dürften vorwiegend den Charakter von (Fe-O) -Valenzschwingungen ^{93, 116, 117)}

115) G. B. Deacon u. J. H. S. Green, Spectrochim. Acta 25 A, 355 (1969).

116) G. B. Deacon u. J. H. S. Green, Spectrochim. Acta 24 A, 845 (1968).

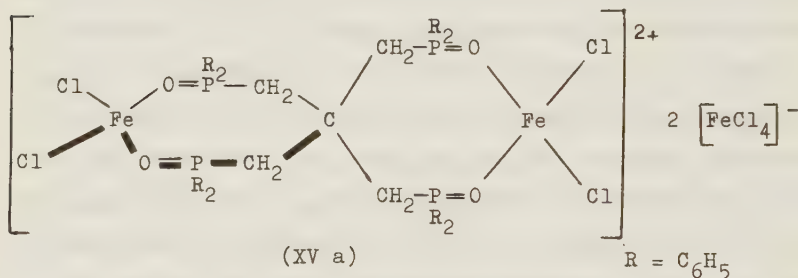
117) G. A. Rodley, D. M. L. Goodgame u. F. A. Cotton, J. chem. Soc. [London] 1965, 1499.

besitzen. Für die trans- $[\text{Cl}_2\text{Fe}(\text{OP})_4]$ -Koordinationspolyeder in (XIV) sind entsprechend einer lokalen D_{2h} -Symmetrie $2 \nu(\text{Fe-O})$ $[\text{B}_{2u} + \text{B}_{3u}]$, $1 \nu(\text{Fe-Cl})$ $[\text{B}_{1u}]$ und $2 \nu(\text{P-O})$ $[\text{B}_{2u} + \text{B}_{3u}]$ zu erwarten. Diese Erwartungen bezüglich der IR-Spektren werden hinreichend erfüllt und stimmen gut mit den Werten überein, die für andere Eisenkomplexe mit sauerstoffhaltigen Liganden gefunden wurden^{93,118)}. Die $\nu(\text{Fe-Cl})$ B_{1u} wird der neuen Bande bei 283 cm^{-1} zugeordnet. Insgesamt entspricht das langwellige IR-Spektrum weitgehend dem des analogen Komplexes $\text{Fe}(\text{OPR}_3)_2\text{Cl}_2$, der auf Grund spektraler Daten ebenfalls als trans- $[\text{Fe}(\text{OPR}_3)_4\text{Cl}_2]^+ [\text{FeCl}_4]^-$ formuliert wird⁹³⁾. Im Gegensatz zu (XIV) weist (XV) keine Bande bei 280 cm^{-1} , wohl aber eine bei 455 cm^{-1} auf. Sie wird einer $\nu(\text{Fe-Cl})$ des tetraedrisch koordinierten Eisenkations in (XV) zugeordnet. Nach der Schwingungsanalyse sind für die nicht miteinander koppelnden $(\text{PO})_2\text{FeCl}_2$ -Koordinationspolyeder in (XV) bei Zugrundelegung einer lokalen C_{2v} -Symmetrie $2 \nu(\text{Fe-Cl})$ $[\text{A}_1 + \text{B}_2]$ und $2 \nu(\text{Fe-O})$ $[\text{A}_1 + \text{B}_1]$ zu erwarten. Wegen des engen Frequenzbereichs können die Banden bei 455, 427 und 419 cm^{-1} nicht als reine (Fe-Cl)- bzw. (Fe-O)-Valenzschwingungen angesprochen werden. Unter der starken Absorption bei 419 cm^{-1} liegt möglicherweise die noch zu erwartende vierte Bande. Die starke Verschiebung der $\nu(\text{Fe-Cl})$ -Banden mit abnehmender Koordinationszahl nach höheren Wellenzahlen ist nicht als außergewöhnlich anzusehen¹¹⁹⁾.

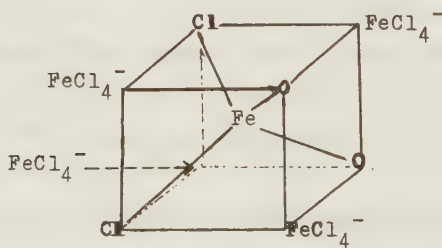
118) S. A. Cotton u. J. F. Gibson, J. chem. Soc. (A) 1970, 2105.

119) loc. cit. 112) p. 48.

Schließlich wird die Struktur (XV) noch durch das Auftreten von 2 ν (P-O)-Banden gestützt. Eine Struktur (XV a) mit quadratisch planarem, kationischem Eisen kann auf Grund des IR-Spektrums nicht ausgeschlossen werden, jedoch erscheint sie unwahrscheinlich.



Es liegt vielmehr die Vermutung nahe, daß im Festzustand die spirocyclischen Fe-Kationen durch $[\text{FeCl}_4]^-$ -Einheiten über sehr lockere Halogenbrücken miteinander verknüpft sind (Aufspaltung der $\nu_3(\text{FeCl}_4^-)$, die Bande bei 358 cm^{-1} erscheint für eine $\delta(\text{CC}_4)$ zu intensiv) und hierbei das kationische Eisen in einer quasi-kubischen Umgebung vorliegt (XV b).



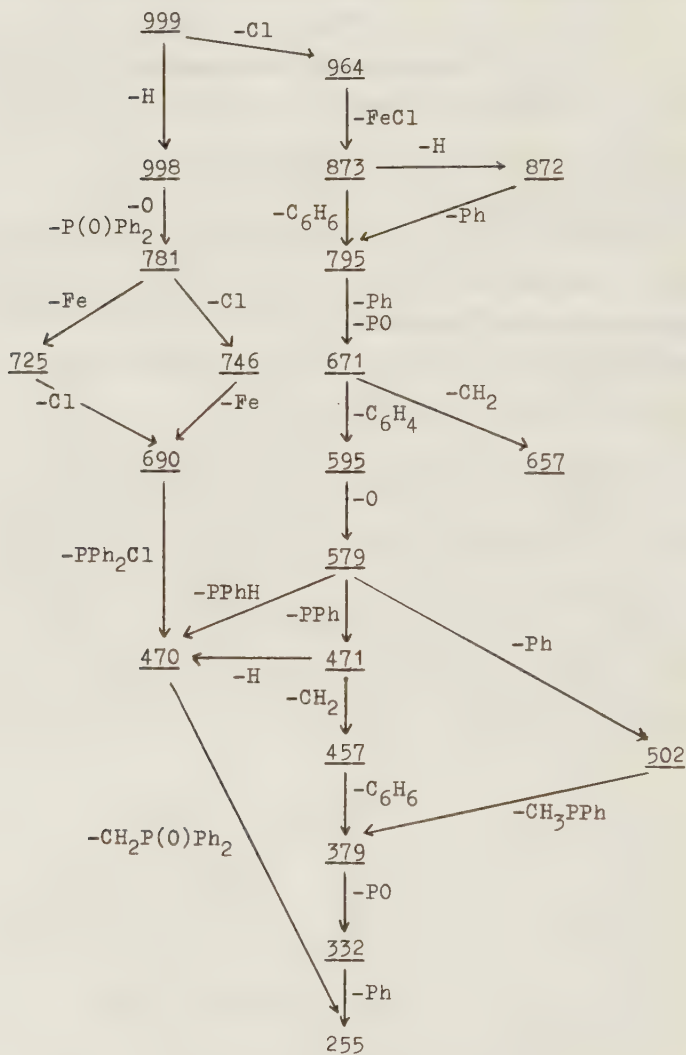
(XV b)

5) Massenspektren

a) Massenspektrum von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 FeCl_3$

Auf den folgenden Seiten wird das massenspektroskopische Fragmentierungsschema sowie eine Aufstellung der wesentlichen Bruchstückionen bzw. -radikale der Verbindung $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 FeCl_3$ wiedergegeben. Dabei ist zu erwähnen, daß sich im Massenspektrum kein Hinweis auf ein Molekülion ($m/e = 1194$) findet. Das erste charakterisierbare Bruchstückion ($m/e = 999$) hat die Zusammensetzung $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot FeCl_2(H)$. Das mit diesem Bruchstück beginnende Fragmentierungsschema zeigt zwei Abbaureihen, die sich über zahlreiche Zwischenstufen bis schließlich zum gemeinsam erscheinenden Fragment $m/e = 255$ verfolgen lassen. Es werden mehrmals größere Bruchstücke eliminiert, wie z.B. PPh_2Cl ($m/e = 220$), $CH_2P(O)Ph_2$ ($m/e = 215$), $P(O)Ph_2$ ($m/e = 201$), CH_3PPh ($m/e = 123$); jeweils mit $Ph = C_6H_5$. Bemerkenswert erscheint die Eliminierung von C_6H_4 , einem Arin.

Fragmentierungsschema von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 FeCl_3$



Ph = C_6H_5 ; $P(O)Ph_2$: $m/e = 201$; $FeCl$: $m/e = 91$;

CH_3PPh : $m/e = 123$; $CH_2P(O)Ph_2$: $m/e = 215$.

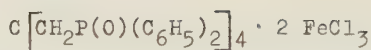
Tabelle (VI)

70 eV-Massenspektrum von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 FeCl_3$

(Ph = C_6H_5)

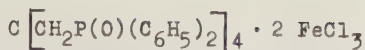
<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \end{array} \begin{array}{l} CH_2P(O)Ph_2FeCl_2^+ \\ CH_2P(OH)Ph_2 \end{array}$	999	4,4
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \end{array} \begin{array}{l} CH_2P(O)Ph_2FeCl_2^+ \\ CH_2P(O)Ph_2 \end{array}$	998	6,6
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \end{array} \begin{array}{l} CH_2P(O)Ph_2FeCl^+ \\ CH_2P(OH)Ph_2 \end{array}$	964	0,9
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \end{array} \begin{array}{l} CH_2P(O)Ph_2^+ \\ CH_2P(OH)Ph_2 \end{array}$	873	3,0
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \end{array} \begin{array}{l} CH_2P(O)Ph_2^+ \\ CH_2P(O)Ph_2 \end{array}$	872	1,7
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \end{array} \begin{array}{l} CH_2P(O)Ph^+ \\ CH_2P(O)Ph_2 \end{array}$	795	8,8
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \end{array} \begin{array}{l} CH=P(O)Ph^+ \\ CH_2P(O)Ph_2 \end{array}$	794	17,6
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \end{array} \begin{array}{l} CH_2FeCl_2^+ \\ CH_2PPh_2 \end{array}$	781	1,8
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \end{array} \begin{array}{l} CH_2FeCl^+ \\ CH_2PPh_2 \end{array}$	746	1,8
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \end{array} \begin{array}{l} CH_2Cl^+ \\ CH_2PPh_2Cl \end{array}$	725	1,3

Fortsetzung von Tabelle (VI)



<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_2Cl \quad + \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_2PPh_2 \end{array}$	690	4,0
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_2 \quad + \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_2P(O)Ph_2 \end{array}$	671	5,7
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \quad H \quad + \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_2P(O)Ph_2 \end{array}$	658	100,0
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_2P(O)Ph_2 \end{array}$	657	100,0
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_3 \quad + \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_2P(O)Ph \end{array}$	595	2,6
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_3 \quad + \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_2PPh \end{array}$	579	4,0
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_3 \quad + \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ PhP(O)CH_2 \quad CH_2PPh \end{array}$	502	0,9
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_3 \quad + \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_2 \end{array}$	471	7,9
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_2 \quad + \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_2 \end{array}$	470	11,0
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \quad CH_3 \end{array}$	457	35,2
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ Ph_2P(O)CH_2 \quad C=CH_2 \end{array}$	456	10,1

Fortsetzung von Tabelle (VI)



Ion	m/e	relative Intensität
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ Ph_2P(O)CH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2P(O)Ph_2 \\ \\ CH_2P(O)Ph_2 \end{array}^{2+}$	436	35,2
$CH_2 \begin{array}{c} \diagup P(OH)Ph_2 \\ \diagdown P(O)Ph_2 \end{array}^+$	417	33,5
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \\ \diagdown \\ PhP(O)CH_2 \end{array} C=CH_2^+$	379	12,9
$CH_3P(O)Ph_2FeCl_2^+$	342	14,9
$\begin{array}{c} Ph_2P(O)CH_2 \\ \diagdown \\ Ph-CH_2 \end{array} C=CH_2^+$	332	6,0
$CH_3P(O)Ph_2FeCl^+$	307	30,4
$P(O)Ph_3^+$	278	10,0
$CH_3PPh_3^+$	277	22,0
$Ph_2P(O)CH_2-C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ CH_2 \end{array}^+$	255	10,1
$P(O)(Cl)Ph_2^+$	236	26,7
$CH_3PPh_2Cl^+$	235	29,2
PPh_2Cl^+	220	4,3
$CH_3P(O)Ph_2^+$	216	23,9
$P(O)Ph_2^+$	201	29,2
 $^+$	183	11,0
$PPhCl^+$	143	14,3
PPh^+	108	4,4
PO^+	47	7,8

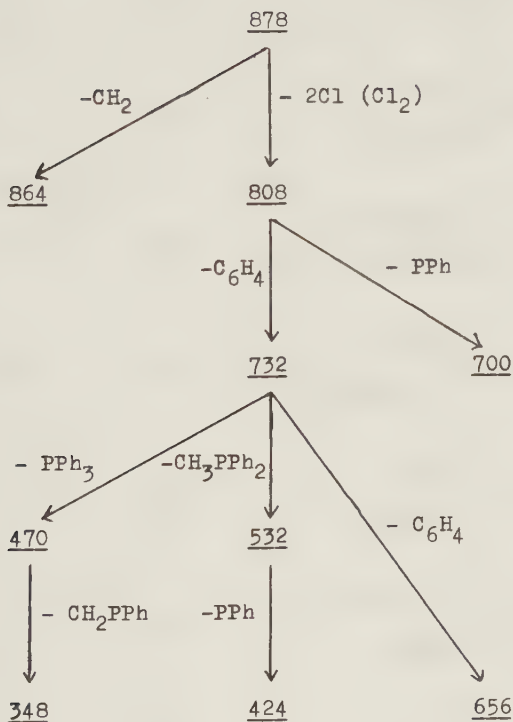
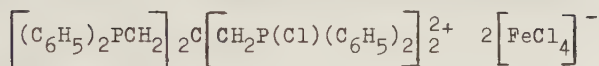
b) Massenspektrum von $\left[(C_6H_5)_2PCH_2\right]_2C\left[CH_2P(Cl)(C_6H_5)_2\right]_2^{2+}2\left[FeCl_4\right]^-$

In Tabelle (VII) sind die wichtigsten Bruchstückionen aus dem Massenspektrum von $\left[(C_6H_5)_2PCH_2\right]_2C\left[CH_2P(Cl)(C_6H_5)_2\right]_2^{2+}2\left[FeCl_4\right]^-$ zusammengestellt. Im Massenspektrum erscheint kein Molekülpeak. Das anschließend wiedergegebene Fragmentierungsschema beginnt mit dem Bruchstück $m/e = 878$, der ersten charakterisierbaren Einheit. Insgesamt kann jedoch nur ein recht unvollständiges Abbaumuster rekonstruiert werden.

c) Massenspektrum von $C\left[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2\right]_4 \cdot 4 FeCl_3$

Tabelle (VIII) S. 90, gibt die wesentlichen Fragmente aus dem Massenspektrum von $C\left[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2\right]_4 \cdot 4 FeCl_3$ wieder. Es gelingt allerdings nicht, definierte Abbauschritte über mehrere Stufen zu verfolgen, so daß nur eine summarische Zusammenstellung der zugeordneten Bruchstücke möglich ist.

Fragmentierungsschema von



Ph = C₆H₅

C₆H₄: m/e = 76; PPh₃: m/e = 262; CH₃PPh₂: m/e = 200;

CH₂PPh: m/e = 122 .

Tabelle (VII)

70 eV-Massenspektrum von $\left[(C_6H_5)_2PCH_2\right]_2C\left[CH_2P(Cl)(C_6H_5)_2\right]_2^{2+} 2[FeCl_4]^-$

<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
$\begin{array}{c} Ph_2PCH_2 \\ \searrow \\ C \\ \swarrow \\ Ph_2PCH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2PPh_2Cl \\ \\ CH_2PPh_2Cl \end{array}^+$	878	0,4
$\begin{array}{c} Ph_2P-Ph_2 \\ \\ CH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2PPh_2Cl \\ \\ CH_2PPh_2Cl \end{array}^+$	864	1,0
$\begin{array}{c} Ph_2PCH_2 \\ \searrow \\ C \\ \swarrow \\ Ph_2PCH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2PPh_2 \\ \\ CH_2PPh_2 \end{array}^+$	808	1,2
$\begin{array}{c} Ph_2PCH_2 \\ \searrow \\ C \\ \swarrow \\ Ph_2PCH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2PPh \\ \\ CH_2P(H)Ph_2 \end{array}^+$	732	25,8
$\begin{array}{c} Ph_2PCH_2 \\ \searrow \\ C \\ \swarrow \\ Ph_2PCH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2Ph \\ \\ CH_2PPh_2 \end{array}^+$	700	4,2
$\begin{array}{c} Ph_2(H)PCH_2 \\ \\ PhPCH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2P(H)Ph_2 \\ \\ CH_2PPh \end{array}^+$	656	1,2
$\begin{array}{c} Ph_2PCH_2 \\ \searrow \\ C \\ \swarrow \\ Ph_2PCH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ \\ PPh \end{array}^+$	532	2,2
$\begin{array}{c} Ph_2PCH_2 \\ \searrow \\ C \\ \swarrow \\ Ph_2PCH_2 \end{array} \begin{array}{c} CH_2Ph \\ \\ CH_2 \end{array}^+$	515	2,5

Fortsetzung von Tabelle (VII)

<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
$\begin{array}{c} \text{PhPCH}_2 \\ \\ \text{PhPCH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{P}^+(\text{H})\text{Ph}_2$	470	9,0
$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{PCH}_2 \\ \text{Ph}_2\text{PCH}_2 \end{array} \text{C} = \text{CH}_2 \quad ^+$	424	2,1
$\text{Ph}_2\text{P}-\text{P}^+(\text{H})\text{Ph}_2$	371	8,7
$\begin{array}{c} \text{Ph}_2\text{PCH}_2 \\ \\ \text{PhPCH}_2 \end{array} \dot{\text{C}} - \text{CH}_3 \quad ^+$	348	9,0
$\text{CH}_3\text{PPh}_3 \quad ^+$	277	11,0
$\text{CH}_2\text{PPh}_3 \quad ^+$	276	8,7
$\text{HPPh}_3 \quad ^+$	263	24,3
$\text{PPh}_2\text{Cl} \quad ^+$	220	16,2
$(\text{CH}_3)_2\text{PPh}_2 \quad ^+$	215	31,0
$(\text{CH}_3)\text{PPh}_2 \quad ^+$	200	74,2
$\text{HPPh}_2 \quad ^+$	186	55,3
$\text{PPh}_2 \quad ^+$	185	100,0
 $\quad ^+$	183	90,6
$\text{Ph}-\text{Ph} \quad ^+$	154	32,1
 $\quad ^+$	152	32,1
$\text{PPh} \quad ^+$	108	55,0
$\text{HCl} \quad ^+$	36	61,9
$\text{Cl} \quad ^+$	35	16,8

Tabelle (VIII)

70 eV-Massenspektrum von $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4 \cdot 4 FeCl_3$
(Quellentemp. 6 Amp.) (Ph = C_6H_5)

<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
$ \begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl}_2\text{P} \quad \text{C} \quad \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{P} \quad \text{Ph} \\ \\ \text{FeCl} \end{array} ^+ $	651	13,9
$ \begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{P}^+ - \text{Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl}_2\text{P} \quad \text{C} \quad \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{P} \quad \text{Ph} \\ \\ \text{FeCl} \end{array} $	616	0,6
$ \begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{CH}_2\text{P(H)Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl}_2\text{P} - \text{CH}_2 - \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} ^+ $	342	16,2
$ \begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{ClP} - \text{CH}_2 - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	307	51,0
$(\text{Ph})_2\text{PCH}_2\text{FeCl}^+$	290	1,8
$(\text{Ph})_2\text{PFeCl}^+$	276	10,3
$\text{CH}_3\text{PPh}_2\text{Cl}^+$	235	100,0

Fortsetzung von Tabelle (VIII) $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4 \cdot 4 FeCl_3$

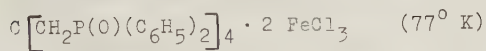
<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
$CH_2PPh_2Cl^+$	234	100,0
PPh_2Cl^+	220	55,0
$(CH_3)_2PPh_2^+$	215	81,0
$CH_3PPh_2^+$	200	82,0
$CH_2PPh_2^+$	199	100,0
PPh_2^+	185	11,0
 $^+$	183	81,0
$Ph-PH^+$	154	100,0
 $^+$	152	100,0
$PPhCl^+$	143	100,0
PPh^+	108	38,2

6) Mößbauer-Spektren

Die Mößbauer-Spektren *) zeigen, wie an den Beispielen $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot 2 \text{FeCl}_3$ (siehe Abb. 1) und an $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot 4 \text{FeCl}_3$ (siehe Abb. 2) ersichtlich, bei 77° K nur eine sehr breite Resonanzabsorption. Bei Raumtemperatur ist eine geringfügige Quadrupol-aufspaltung festzustellen, die u.a. in Fluktuationen begründet sein dürfte. Dies entspricht den Erwartungen bei großen Fe-Fe-Abständen. Die Spektren erlauben keinerlei Rückschlüsse auf die Koordinationszahlen des Fe^{3+} in den Verbindungen.

*) Herrn Dr. G. Ritter vom II. Physikalischen Institut danke ich für die Aufnahmen und Diskussion der Mößbauer-spektren.

Abb. 1: Mößbauer-Spektrum von



13. - 14. 5. 71

Edlmann

77° K

$\pm 5 \text{ mm/s}$

$0,03260 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$

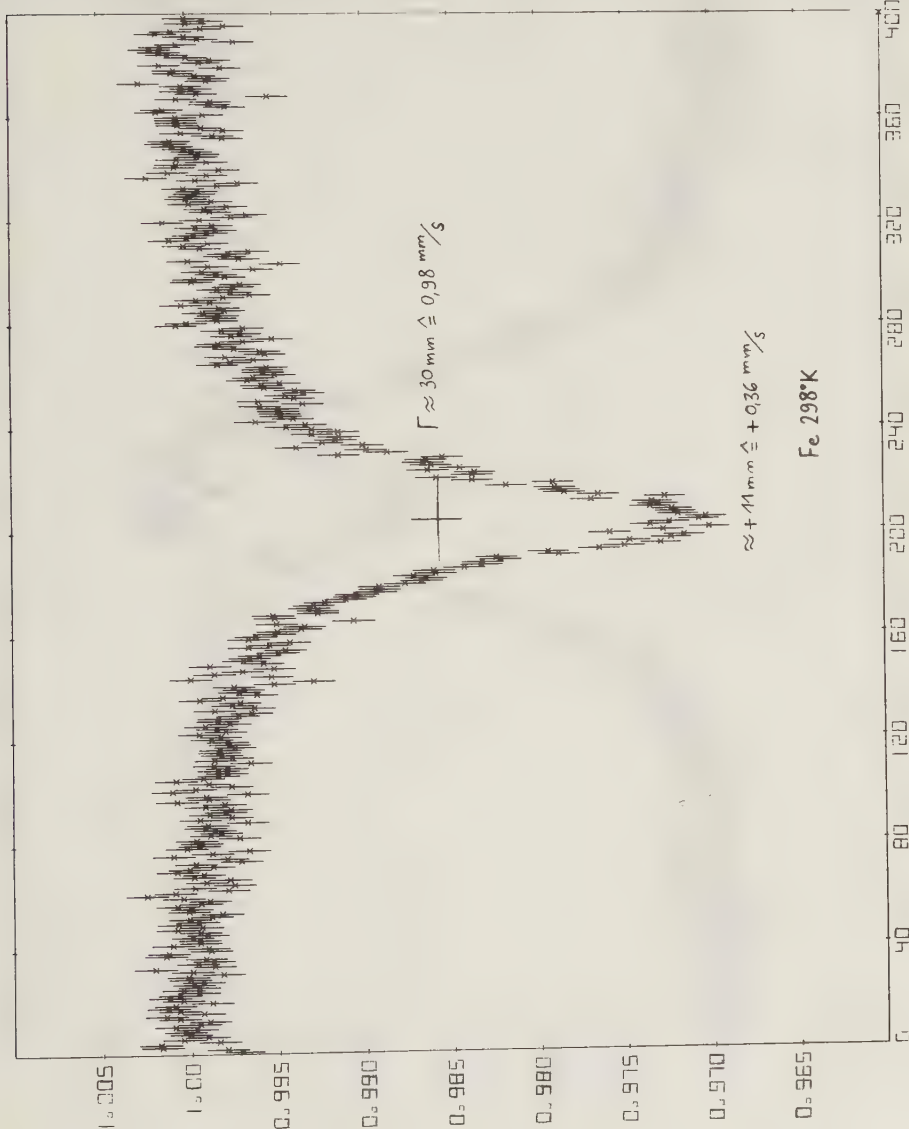
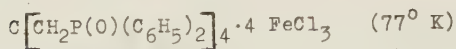


Abb. 2: Mößbauer-Spektrum von



8-940.72

Ellerger

77°K

$\pm 2 \text{ mm/s}$

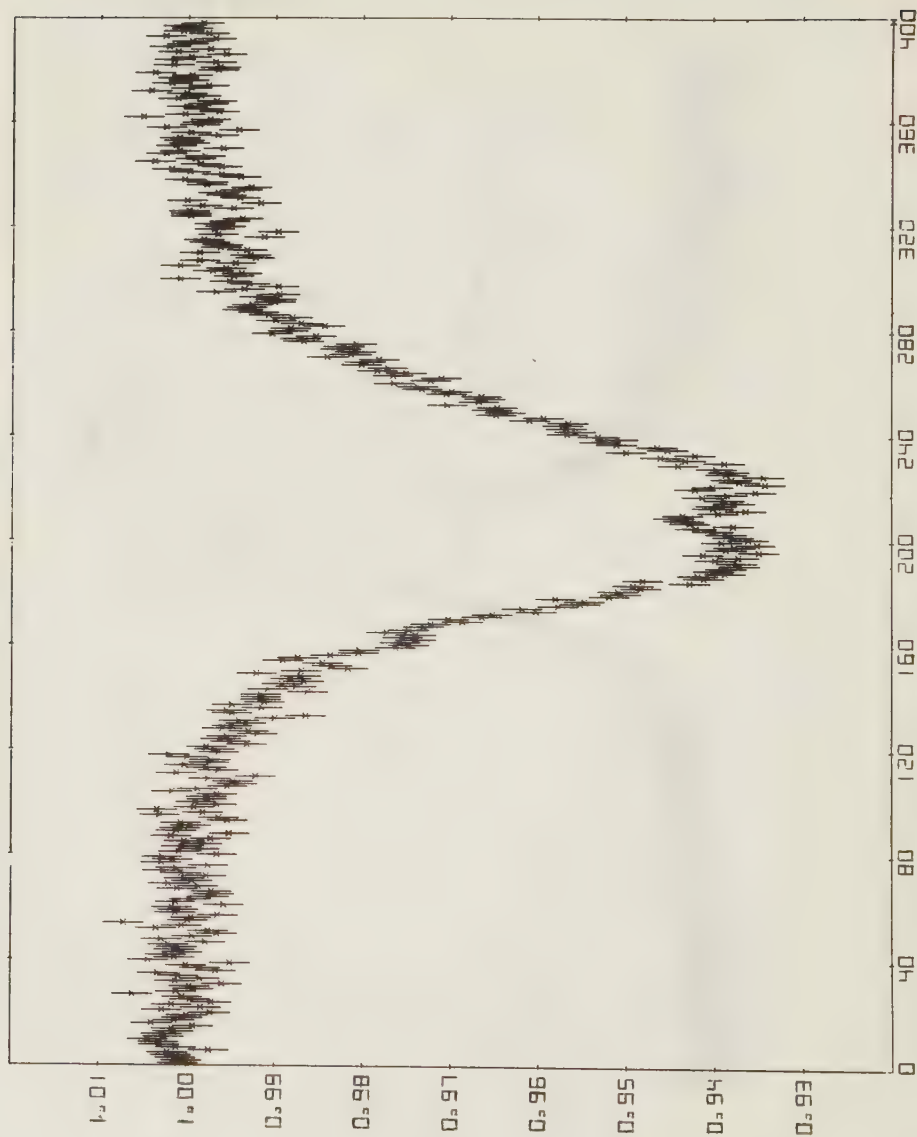


Abb. 2a: Mößbauer-Spektrum von

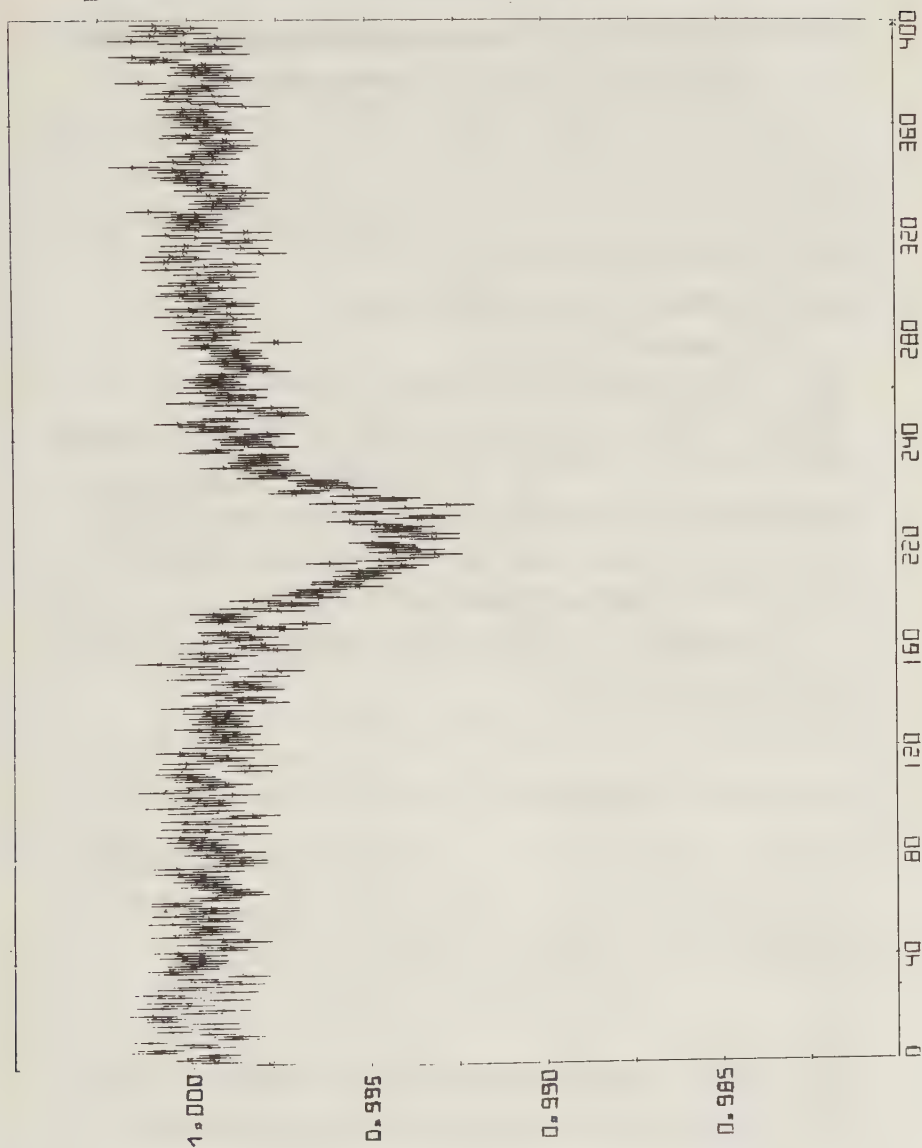
$\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot 4 \text{FeCl}_3$ (298°K)

3-6.10.72

Ellermann

298°K

$\pm 5 \text{ mm/s}$



7) Magnetismus von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 FeCl_3$

Tabelle (IX) zeigt die Ergebnisse der Bestimmung des effektiven magnetischen Moments in Bohrschen Magnetonen (B. M.) von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 FeCl_3$. In der Aufstellung bedeuten

T die absolute Temperatur in $^{\circ} K$,

H bezieht sich auf die Einstellung der Magnetfeldstärke,

Δw die Massenänderung in mg,

K ist ein Maß für die Magnetfeldstärke,

χ_g die Grammsuszeptibilität,

χ_m die molare Suszeptibilität und

μ_{eff} das effektive magnetische Moment in Bohrschen Magnetonen.

Für μ_{eff} ergibt sich der gemittelte Wert 5,90 B. M.,

das entspricht fünf ungepaarten Elektronen. Es kann jedoch

auf Grund der magnetischen Messungen nicht entschieden werden,

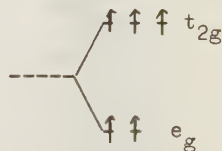
inwieweit die hier bestätigte d^5 -Konfiguration von Fe^{3+}

in einem oktaedrischen oder in einem tetraedrischen Ligandenfeld verwirklicht wird.

oktaedrisches Ligandenfeld: $3 d^5$



tetraedrisches Ligandenfeld: $3 d^5$



Jede der beiden Konfigurationen zeigt die maximale Zahl ungepaarter Spins, das entspricht einem high-spin-Komplex.

Herrn Doz. Dr. E. König danke ich für die Durchführung der magnetischen Messungen.

Tabelle (IX)

Bestimmung des effektiven magnetischen Momentes der

Verbindung $C[\underline{CH_2P(O)(C_6H_5)_2}]_4 \cdot 2 FeCl_3$

T (°K)	H	Δw	K	χ_g	χ_m	χ_m^{corr}	μ_{eff}
295	5	0,5027	441,24	24,1230	28882,0	29626,0	5,937
	7	0,9788	225,27	23,9798	28710,5	29454,5	5,920
	9	1,6162	136,56	24,0031	28738,4	29482,4	5,922
295	5	0,5064	439,24	24,1904	28962,7	29706,7	5,945
	7	0,9856	224,94	24,1110	28867,6	29611,6	5,935
	9	1,6263	136,73	24,1831	28953,9	29698,0	5,944
273	9	1,6935	139,91	25,7681	30851,6	31595,6	5,898
195	9	2,4235	136,86	36,0718	43188,0	43932,0	5,878
77	9	5,2575	155,12	88,6942	106191	106935	5,762
295	9	1,6339	136,75	24,2962	29089,3	29833,3	5,958

Molekulargewicht: 1197,28

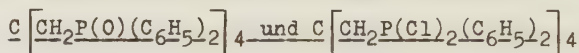
Diamagnetische Korrektur:

6 C (-6,00)	-36,00
5 H (-2,93)	-14,65
6 C Ring (-0,24)	-1,44
C_6H_5	-52,09
5 C (-6,00)	-30,00
8 H (-2,93)	-23,44
4 P (-26,30)	-105,20
8 C_6H_5	-416,72
	-575,36
4 O (+1,73)	+6,92
Ligand	-568,44

2 Fe ³⁺ (-10)	-20
6 Cl ⁻ (-26)	-156
Ligand	-568,44
	-744,44

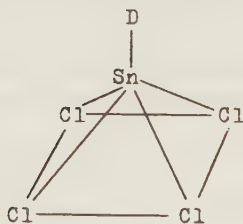
Ergebnis: $\chi_{Fe_2Cl_6Lig}^{dia} = -744 \cdot 10^{-6}$ cgs/Mol

XI) Halogeno-Zinn-Komplexe mit den Liganden



1) Vorbemerkungen

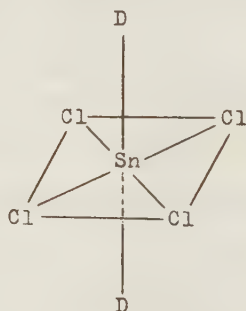
Für die Darstellung der Komplexe $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2 \right]_4 \cdot 2 \text{SnCl}_4$ und $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2\text{R}_2 \right]_4 \cdot 2 \text{SnCl}_4$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), wurde im ersten Fall Methylenchlorid, bei dem zuletzt genannten Produkt Acetonitril als Lösungsmittel verwendet. In CH_2Cl_2 lösen sich $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_4$ und SnCl_4 molekular. Mit Acetonitril bildet SnCl_4 die nicht ionogenen Addukte $\text{SnCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$. Auf Grund von Raman-Spektren diskutieren Brune und Zeil¹²⁰⁾ für das 1 : 1-Addukt eine quadratisch pyramidale Struktur der Symmetrie C_{2v} (XVIII) und für das 1 : 2-Addukt eine oktaedrische Struktur mit trans-ständigen Donormolekülen (D_{4h} -Symmetrie; XIX).



C_{2v}

$\text{D} = \text{CH}_3\text{CN}$

(XVIII)

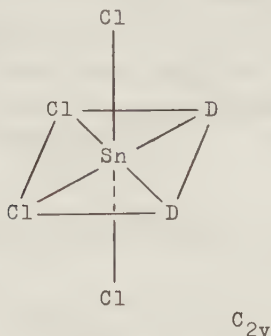


D_{4h}

(XIX)

120) H. A. Brune u. W. Zeil, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) 32, 384 (1962).

Beattie et al. ¹²¹⁾ bestreiten auf Grund von IR- und Raman-Daten die trans-D_{4h}-Struktur des 1 : 2-Addukts und ordnen ihm eine cis-C_{2v}-Struktur (XX) zu.



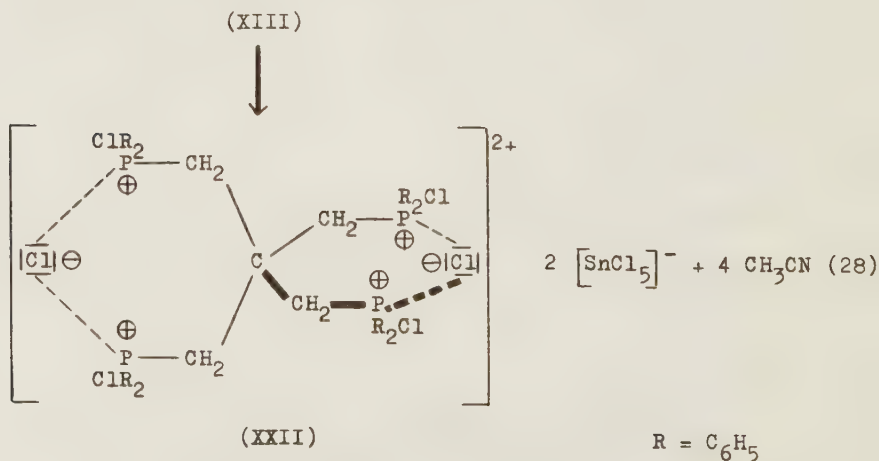
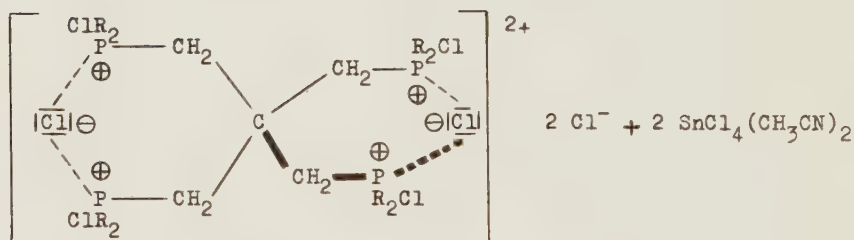
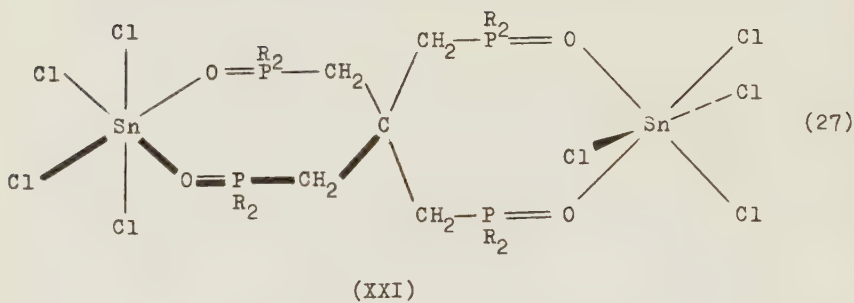
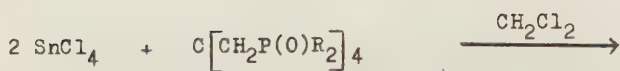
(XX)

C [CH₂P(Cl)₂(C₆H₅)₂]₄ liegt in CH₃CN als 1 : 2-Elektrolyt vor und bildet wahrscheinlich das Kation (XIII), wie in Gl. (21), S. 65, formuliert.

2) Umsetzungen

Entsprechend dem oben dargelegten Verhalten der Reaktanden in CH₂Cl₂ bzw. in Acetonitril, kann erwartet werden, daß sie sich gemäß Gl. (27) und (28) zu (XXI) und (XXII) umsetzen.

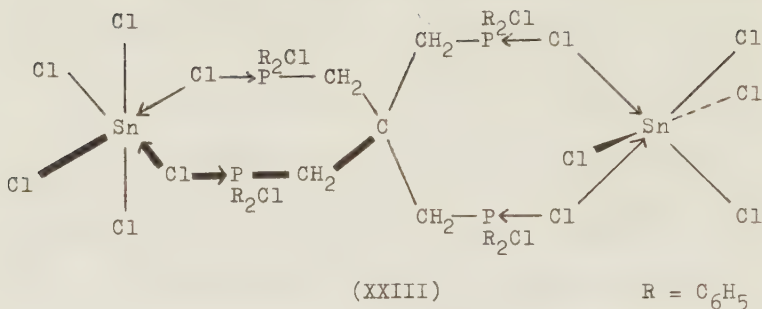
121) I. R. Beattie u. L. Rule, J. chem. Soc. [London] 1964, 3267; I. R. Beattie, G. P. Mc Quillan, L. Rule u. M. Webster, ibid., 1963, 1514.



Für die Umsetzung von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$ mit Zinn(IV)-chlorid wurde angenommen, daß jeweils zwei $-CH_2P(O)(C_6H_5)_2-$ -Gruppen ein $SnCl_4$ -Molekül cis-ständig angreifen und das zentrale Metallatom in eine oktaedrische Koordinationssphäre gelangt. Aus der Unlöslichkeit der isolierten, farblosen Verbindung (XXI) in polaren Lösungsmitteln, wie Acetonitril oder Methylenchlorid, muß geschlossen werden, daß die Verbindung nicht salzartig gebaut ist.

3) Leitfähigkeiten und IR-Spektren

Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol bestätigen zwar den Nichtelektrolytcharakter von (XXI), weisen jedoch (XXII) nicht als 1 : 2-Elektrolyt aus. Vielmehr besitzt $C[CH_2P(Cl)_2R_2]_4 \cdot 2 SnCl_4$ in Nitrobenzol nur eine sehr geringe Leitfähigkeit, die nicht einmal annähernd der eines 1 : 1-Elektrolyten entspricht. Die Befunde deuten auf eine starke Assoziation zwischen $SnCl_4$ und $C[CH_2P(Cl)_2R_2]_4$ — möglicherweise über weitgehend solvensstabile Halogenbrücken — hin. Da die Akzeptorfähigkeit gegenüber Cl^- -Ionen bei Zinn(IV) und Phosphor (V) sicherlich sehr ähnlich ist, erscheint die Bildung von Halogenbrücken zwischen P(V) und Sn(IV) nicht außergewöhnlich (Strukturvorschlag XXIII).



Eine Tetraphosphonium-Struktur, $C [CH_2P^+(Cl)R_2]_4 [SnCl_6^{2-}]_2$, mit isolierten $[SnCl_6]^{2-}$ -Ionen, ist sowohl für den gelösten Zustand von $C [CH_2P(Cl)_2R_2]_4 \cdot 2 SnCl_4$, als für den Festzustand auszuschließen. Das IR-Spektrum (Tabelle X) zeigt nämlich in keinem der beiden Fälle die für das $[SnCl_6]^{2-}$ -Ion charakteristische, intensitätsstarke ν_3 ($SnCl_6^{2-}$), die in Abhängigkeit vom Kation zwischen 313 und 294 cm^{-1} zu erwarten ist ¹²²⁾. Vielmehr beobachtet man eine sehr breite Absorption (Halbwertsbreite ca. 100 cm^{-1}) mit Maxima bei $360, 333$ und 308 cm^{-1} , sowie eine Nebenbande bei ca. 400 cm^{-1} . Bandenkontur und -breite deuten auf Halogenbrücken hin. Die Zinn-Koordinationspolyeder in (XXIII) sollten entsprechend einer lokalen $cis-C_{2v}$ -Symmetrie $4 \nu(Sn-Cl) [2 A_1 + B_1 + B_2]$ und $2 \nu(P-Cl-Sn) [A_1 + B_1]$ zeigen. Da Kopplungen für die genannten Schwingungsarten zu erwarten sind, ist eine Zuordnung der ein-

¹²²⁾ loc. cit. 112) p. 64

zelnen Absorptionen zu einzelnen Valenzschwingungen nicht möglich. Berücksichtigt man, daß einzelne Banden (A_1) möglicherweise sehr intensitätsschwach sind, und durch starke Banden überdeckt werden können, so stehen die in Tabelle (X) aufgeführten Daten in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen für $\text{cis-SnCl}_4\text{Cl}_2$ -Komplexe ¹²³⁾.

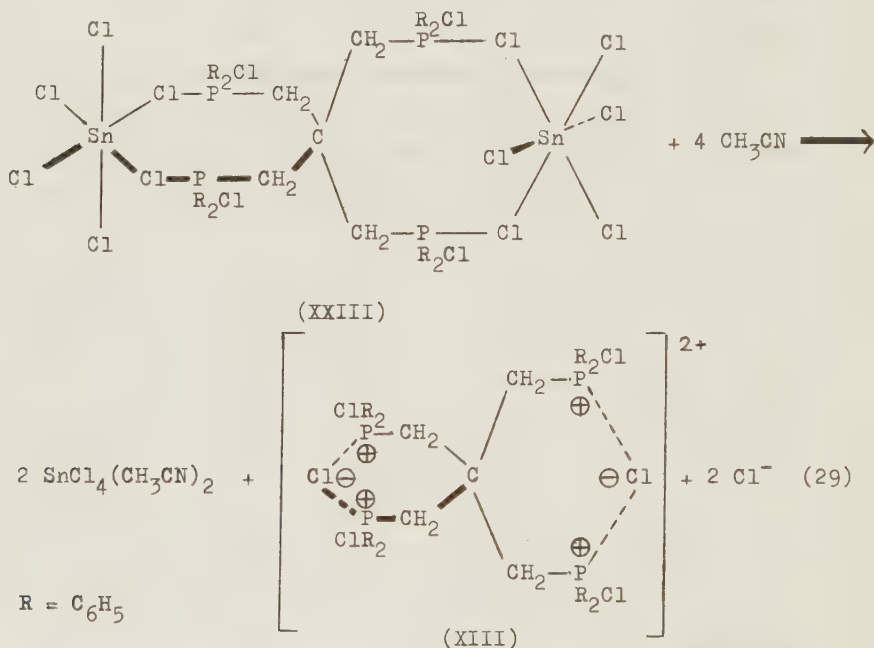
Tabelle (X): Charakteristische IR-Absorptionen der Halogeno-Zinn-Komplexe in cm^{-1} (fest in KBr oberhalb 700 cm^{-1} , fest in Nujol unterhalb 700 cm^{-1}).

Zuordnung	$\text{C} [\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2]_4 \cdot 2 \text{ SnCl}_4$	$\text{C} [\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2\text{R}_2]_4 \cdot 2 \text{ SnCl}_4$
$\nu(\text{P-O})$	1144 st 1090 st	
$\nu_1(\text{P-C}_6\text{H}_5)$	1120 sst	1125 st 1115 st [*] 1113 Sch
$\nu(\text{P-Cl-Sn})$?		400 m
$\nu(\text{Sn-Cl})$	365 Sch 345 st Sch 320 sst 286 m-st	360 } 333 } sst, b 308 } 285 } Sch 345 s-m [*] 330 st [*] 328 Sch [*] 307 s-m [*]

Abkürzungen s. Tab. (V), S. 74; * = Lsg. in CH_3CN , Absorptionen von $\text{cis-SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$

123) G. W. A. Fowles, D. A. Rice u. R. A. Walton, Spectrochim. Acta 25 A, 1035 (1969).

Allerdings kann auf Grund des IR-Spektrums eine Struktur (XXII) mit $[\text{SnCl}_5]^-$ -Ionen ¹²⁴⁾ (D_{3h} ; $\nu(\text{Sn-Cl})$: 359 und 326 cm^{-1} ; Raman-aktive Bande bei 331 cm^{-1}) nicht ausgeschlossen werden. In Acetonitril gibt $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2\text{R}_2]_4 \cdot 2 \text{ SnCl}_4$ ein IR-Spektrum (Tab. X), das nahezu mit dem von $\text{cis-SnCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ¹²⁵⁾ identisch ist. In Übereinstimmung mit Leitfähigkeitsmessungen (1 : 2-Elektrolyt) in diesem Lösungsmittel zerfällt (XXIII) hierin gemäß Gl. (29):



124) J. R. Ferraro, Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds, Plenum Press, New York (1971), p. 125.

125) M. F. Farona u. J. G. Grasselli, Inorg. Chem. 6, 1675 (1967).

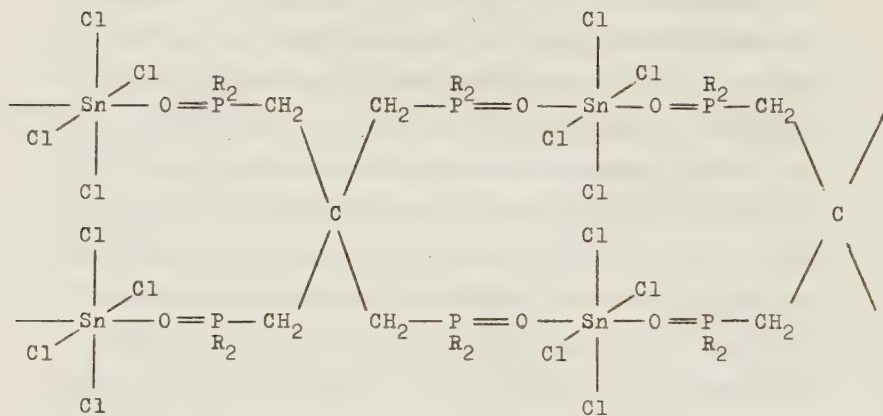
Das IR-Spektrum von $C[CH_2P(O)R_2]_4 \cdot 2 SnCl_4$ ist denen der cis-Komplexe $SnCl_4phen$ und $SnCl_4bipy$ sehr ähnlich und stützt den Strukturvorschlag (XXI) mit cis-(PO) $_2$ SnCl $_4$ -Koordinationspolyedern $[4 \angle (Sn-Cl): 2 A_1 + B_1 + B_2; 2 \angle (P-O)]$. Die $\angle (Sn-O)$ konnten nicht aufgefunden werden. Nach Literaturdaten ^{126,127)} sollen sie zwischen 470-400 ¹²⁷⁾ cm $^{-1}$ bzw. 170-150 cm $^{-1}$ auftreten. Die Angaben erscheinen widersprüchlich. Zwischen den beiden Koordinationspolyedern bestehen erwartungsgemäß keine Kopplungen und Symmetriebeziehungen. Dies gilt auch für (XXIII). Die $\angle (P-O)$ -Banden zeigen bei $C[CH_2P(O)R_2]_4 \cdot 2 SnCl_4$ die gegenüber dem freien Liganden zu erwartende, langwellige Verschiebung.

Die Festkörper-IR-Spektren von $C[CH_2P(O)R_2]_4 \cdot 2 SnCl_4$ und $C[CH_2P(Cl)_2R_2]_4 \cdot 2 SnCl_4$ ($R = -C_6H_5$) unterscheiden sich deutlich von denen der trans-Komplexe trans-SnCl $_4(PR_3)_2$ ($R^1 =$ organischer Rest) ¹²⁸⁾ (1 IR-aktive $\angle (Sn-Cl)$ der Rasse E_u ; D_{4h} -Symmetrie), so daß für sie polymere Strukturen (XXIV) und (XXV) mit trans-SnCl $_4(OP)_2$ - und trans-SnCl $_4(Cl')_2$ -Koordinationspolyedern ausgeschlossen werden können.

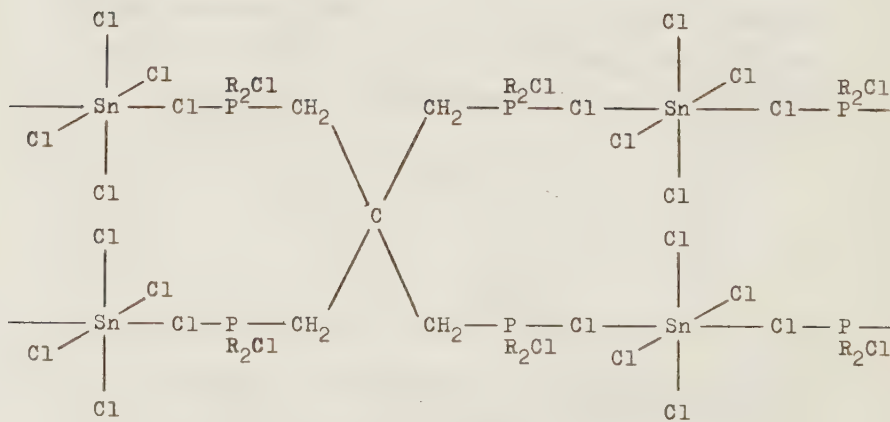
126) R. E. Hester, Coordin. Chem. Rev. 2, 319 (1967).

127) loc. cit. 124) p. 100.

128) A. J. Carty, T. Hinsperger, L. Mihichuk u. H. D. Sharma, Inorg. Chem. 9, 2573 (1970).



(XXIV)



(XXV)

R = C₆H₅

4) Massenspektrum von $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 SnCl_4$ (70 eV)

Im folgenden sind nur die intensitätsstarken Molekülionen aus der massenspektroskopischen Fragmentierung der Verbindung $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 SnCl_4$ zusammengefaßt (Tab. XI) (Quellentemp. 6 Amp.). An Hand der vorliegenden Bruchstücke gelingt es nicht, eine geschlossene Fragmentierungsreihe aufzustellen. Die Identifizierung zinnhaltiger Fragmente gelingt ohne weiteres an Hand der typischen Isotopenverteilung des Zinns.

Tabelle (XI)

<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
$\begin{array}{c} H(Ph)PCH_2 \\ H(Ph)PCH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} CH_2PPh_2H \\ CH_2PPh_2 \end{array} +$	657	93,3
$\begin{array}{c} Ph_2Sn \\ Ph_2Sn \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} CH_2PPh_2 \\ CH_2PPh \end{array} +$	635	20,2
$\begin{array}{c} Ph_2PCH_2 \\ Ph_2PCH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ PPh \end{array} +$	532	17,1
$\begin{array}{c} Ph_2P \\ Ph_2P \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} SnCl +$	525	20,9
$\begin{array}{c} Ph_2PCH_2 \\ PhPCH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ PPh \end{array} +$	455	100,0
$Ph_2Sn \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C - CH_2PPh +$	436	17,8

Ph = C_6H_5

Fortsetzung von Tabelle (XI) $C \left[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2 \right]_4 \cdot 2 SnCl_4$

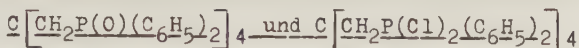
<u>Ion</u>	<u>m/e</u>	<u>relative Intensität</u>
$Cl_2Sn \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array} C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ PPh \end{array} ^+$	352	40,3
$ClSn \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array} C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ PPh \end{array} ^+$	317	28,5

sowie $SnCl_4 ^+$; $SnCl_3 ^+$; $SnCl_2 ^+$; $SnCl ^+$ und

$Sn ^+$ einschließlich ihrer Isotopen-Peaks gemäß folgender Isotopenverteilung bei Zinn:

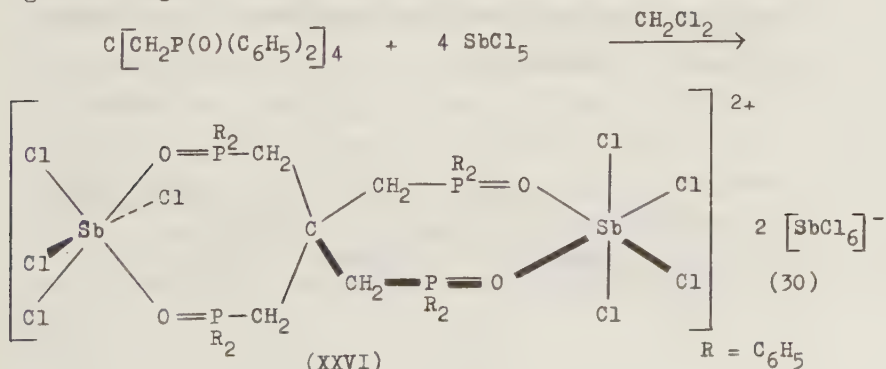
Sn-Isotop	Anteil in %
112	0,95
114	0,65
115	0,3
116	14,2
117	7,6
118	24,0
119	8,6
<u>120</u>	<u>33,0</u>
122	4,7
124	6,0

XII) Halogeno-Antimon-Komplexe mit den Liganden



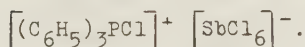
1) Die Umsetzung von C[CH₂P(O)(C₆H₅)₂]₄ mit SbCl₅

Bekanntlich ist eine hohe Oxidationsstufe eines Metalles, z.B. in seinen Halogeniden, mit sehr geringer Polarisierbarkeit des Metallkations verbunden. Nach Pearson⁶⁰⁾ sollte demnach der "harte Säurecharakter" des Antimon(V)chlorids sehr ausgeprägt sein. Um die hiernach zu erwartende Tendenz zur Adduktbildung mit einer harten Base, z.B. dem Phosphinoxid C[CH₂P(O)(C₆H₅)₂]₄, zu prüfen, wurde es mit SbCl₅ im Molverhältnis 1 : 4 in Methylenchlorid zusammengegeben. Wie die Analyse zeigt, verläuft die Reaktion quantitativ unter Bildung von C[CH₂P(O)(C₆H₅)₂]₄ · 4 SbCl₅. Um über den Bau der Verbindung nähere Aussagen zu gewinnen, mißt man deren Leitfähigkeit in Nitrobenzol und DMF. Die gefundenen Werte (174,8 Ω⁻¹ · cm² · Mol⁻¹ für die DMF-Lösung bzw. 75 Ω⁻¹ · cm² · Mol⁻¹ für die Lösung in Nitrobenzol) entsprechen einem 1 : 2-Elektrolyten (s. S. 69). Demnach dürfte der Reaktion folgende Gleichung (30) zugrunde liegen:



2) Die Umsetzung von C[CH₂P(Cl)₂(C₆H₅)₂]₄ mit SbCl₅

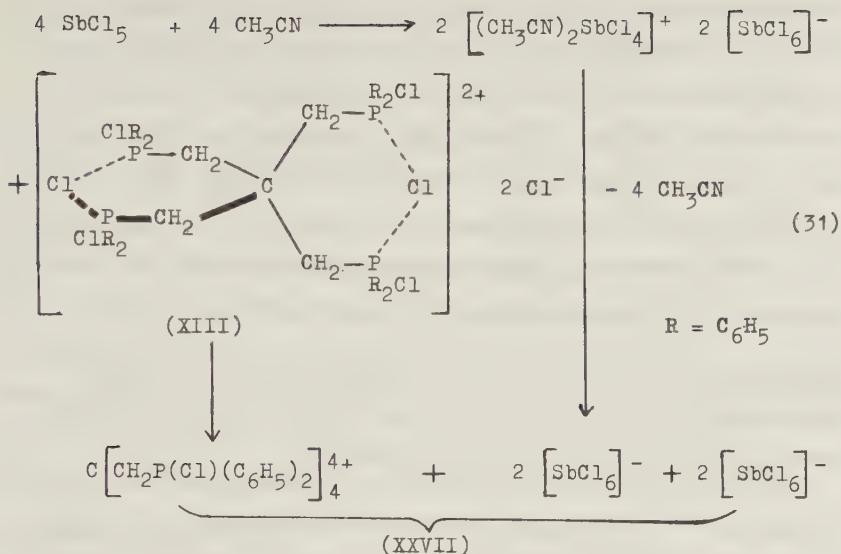
Daß man Triorganodichlorophosphorane als Chlordonatoren heranziehen kann, zeigen bereits die Arbeiten von Schmidt und Issleib ^{84,129}). Hier wurde sowohl Trimethyldichlorophosphoran (CH₃)₃PCl₂ als auch triphenyldichlorophosphoran (C₆H₅)₃PCl₂, zur Umsetzung mit SbCl₅ gebracht. Die Autoren erhielten auf diesem Wege $[(CH_3)_3PCl]^+ [SbCl_6]^-$ bzw.



Dieses Modell einer Chloridionenübertragung, wie hier an einem monofunktionell wirkenden Triorganodihalogenophosphoran dargestellt, sollte auch für C[CH₂P(Cl)₂(C₆H₅)₂]₄ daraufhin untersucht werden, ob dieses Molekül bei der Umsetzung mit SbCl₅ im Molverhältnis Organooktachlorophosphoran : SbCl₅ = 1 : 4, tetrafunktionell fungiert. Bei der Durchführung dieser Reaktion in Acetonitril ist zunächst die Reaktion des Antimon(V)chlorids mit diesem Solvens zu berücksichtigen. SbCl₅ bildet, in CH₃CN gelöst, $[SbCl_6]^-$ und vermutlich trans- $[SbCl_4(CH_3CN)_2]^+$ ^{89,130}). Mit PCl₅ setzt es sich in diesem Lösungsmittel zu $[PCl_4]^+ [SbCl_6]^-$ um ⁸⁹). Dementsprechend sollte C[CH₂P(Cl)₂(C₆H₅)₂]₄ in Acetonitril mit SbCl₅ (Molverhältnis jeweils 1 : 4) gemäß Gleichung (31) reagieren.

129) A. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. **362**, 129 (1968).

130) C. D. Schmulbach u. J. Y. Ahmed, J. chem. Soc. (A), **1968**, 3008.



In Übereinstimmung hiermit weist die Leitfähigkeitsmessung in Nitrobenzol, (XXVII) als 1 : 4-Elektrolyten aus.

(gemessene Werte: $\mu = 126,6 \, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ in Nitrobenzol; $\nu = 1,02 \cdot 10^3 \, \text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}$).

3) IR-Spektren

Die IR-Spektren von (XXVI) und (XXVII) zeigen erwartungsgemäß die intensitätsstarke Absorption der $\nu_3(\text{SbCl}_6^-)$ (O_h -Symmetrie, Rasse F_{1u}) bei $348 \, \text{cm}^{-1}$ (Tab. XII). Im Festzustand ist die Symmetrie der $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ionen von $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}^+(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_4 \text{SbCl}_6^-$ — möglicherweise infolge lockerer Assoziation der Anionen an das Tetraphosphonium-Ion — erniedrigt, was aus dem Auftreten der eigentlich

nur Raman-aktiven $\nu_2(\text{SbCl}_6^-)$, (Rasse E_g) ^{131,132)} bei 290 cm^{-1} hervorgeht. Das Tetraphosphonium-Ion gibt eine charakteristische $\nu(\text{P-Cl})$ -Bande bei ca. 600 cm^{-1} , die der Gruppierung $(-\text{CH}_2\overset{\oplus}{\text{P}}\text{ClR}_2)$ ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) zuzuordnen ist. Die im Festkörper-IR-Spektrum ⁹⁰⁾ von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2\text{R}_2]_4 \equiv [\text{R}_2\text{ClPCH}_2]_2\text{C}[\text{CH}_2\overset{\ominus}{\text{P}}(\text{Cl})_3\text{R}_2]_2$ noch zu beobachtende, intensive $\nu(\text{P-Cl})$ der $(-\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_3\text{R}_2)$ -Gruppierung bei 450 cm^{-1} , verschwindet erwartungsgemäß bei der Komplexbildung.

Tabelle (XII): Charakteristische IR-Absorptionen der Halogeno-Antimon-Komplexe in cm^{-1} (fest in Kbr oberhalb 700 cm^{-1} , unterhalb 700 cm^{-1} in Nujol suspendiert).

Zuordnung	$\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2]_4 \cdot 4\text{ SbCl}_5$	$\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2\text{R}_2]_4 \cdot 4\text{ SbCl}_5$
$\nu_1(\text{P-C}_6\text{H}_5)$	1121 sst	1110 st 1100 Sch
$\nu(\text{P-O})$	1060 st, b 1018 st	
$\nu(\text{SbO}) ?$	430 s, b 380 Sch 360 st, Sch 348 sst, b	
$\nu_3(\text{SbCl}_6^-) F_{1u}$		355 sst, b 348 st ^{*)}
$\nu_2(\text{SbCl}_6^-) E_g$		290 st, Sch

*) : in CH_3CN ; Abkürzungen wie Tab. (V), S. 74.

131) loc. cit. 114) p. 123.

132) E. J. Brinkmann, Inorg. Nucl. Chem. Letters 6, 453 (1970).

Für die beiden $\text{cis-SbCl}_4(\text{OP})_2$ -Koordinationspolyeder, die weder bindungs- noch massenmäßig im Kation von (XXVI) koppeln, sind, entsprechend einer lokalen C_{2v} -Symmetrie, $4 \nu(\text{Sb-Cl}) [2 A_1 + B_1 + B_2]$, $2 \nu(\text{Sb-O}) [A_1 + B_1]$ und $2 \nu(\text{P-O}) [\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}]$ zu erwarten. Diese Erwartungen werden hinsichtlich der Zahl der (PO)-Valenzabsorptionen voll erfüllt. Letztere sind gegenüber dem freien Liganden stark nach langen Wellen verschoben. Nach Siebert¹³³⁾ läßt sich aus der Lage derselben die Kraftkonstante für die (PO)-Bindungen zu $6,73 \text{ mdyn/\AA}$ abschätzen und hieraus näherungsweise ein Bindungsgrad $N_{(\text{PO})} = 1,5$ ermitteln. Die $\nu(\text{Sb-O})$ können nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Möglicherweise entspricht die schwache, breite Bande bei 430 cm^{-1} , die im Liganden nicht vorhanden ist, einer $\nu(\text{Sb-O})$. Die $\nu(\text{Sb-Cl})$ -Banden des Kations sollten oberhalb der $\nu_3(\text{SbCl}_6^-) [350 \text{ cm}^{-1}]$ und unterhalb der $\nu_3(\text{SbCl}_4^+)$, $(\text{F}_2) [400 \text{ cm}^{-1}]$ ¹³⁴⁾ auftreten. Wir ordnen sie den Schultern der breiten Bande bei 348 cm^{-1} zu. Es erscheint denkbar, daß insbesondere die beiden intensitätsschwach zu erwartenden A_1 -Banden nicht beobachtet werden, oder durch die breite Bande überdeckt werden. Gegen eine Formulierung von $\text{C} [\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{R}_2]_4 \cdot 4 \text{ SbCl}_5$ als Koordinationspolymeres mit $\text{trans-SbCl}_4(\text{PO})_2$ -Polyedern und $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ionen (XXVIII), sprechen nicht nur die für einen 1 : 2-Elektrolyten idealen Leitfähigkeiten, sondern

133) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag Berlin, 1966.

134) loc. cit. 124) p. 128.

B) EXPERIMENTELLER TEIL

=====

I) Allgemeine Vorbemerkungen

1) Arbeitsmethodik

Die Umsetzungen des Tetrakis(natriumphenylphosphinomethyl)-methans wurden in einer gereinigten Argonatmosphäre, die übrigen Reaktionen in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre unter peinlichem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Sowohl Stickstoff als auch Argon wurden mit einem Katalysator ¹³⁵⁾ bei ca. 70° und einer Chrom(II)sulfatlösung gereinigt und anschließend über konz. H₂SO₄, KOH und P₄O₁₀ getrocknet. Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkrohre mit seitlich angesetztem Hahn, sowie dickwandige Einschlußrohre von 50-100 ml Inhalt. Fritten, Kolben und sonstige Arbeitsgefäße waren ebenfalls mit einem Hahn versehen. Durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit gereinigtem Inertgas wurden die Reaktionsgefäße sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei gemacht.

2) Bemerkungen zu den Messungen

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektralphotometer IR-7 der Firma Beckman Instruments im Bereich zwischen 4000

135) Katalysator zur Reinigung von Gasen; Hersteller:

Badische Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rhein.

und 200 cm^{-1} aufgenommen. Für den langwelligen Bereich ($700\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) diente eine CsJ-Austauschoptik. Routine-messungen wurden mit einem Spektralphotometer Infracord Modell 137 b der Firma Perkin-Elmer vorgenommen.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Massenspektrometer Varian MAT CH 4-B. Für Leitfähigkeits-messungen wurde ein Lyotest der Firma Lautenschläger (München) bei 50 Hz benutzt. Zu Molekulargewichtsbestimmungen diente ein Mechrolab Osmometer, Modell 301 A, der Firma Hewlett-Packard.

3) Bemerkungen zu den Analysen

Die Verbindungen wurden entweder durch ein Natriumperoxid-Äthylenglykol-Gemisch in einer Parrbombe oder durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. H_2SO_4 /Perhydrol aufgeschlossen. Phosphor wurde als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Schwefel als BaSO_4 ausgewogen. Zinn wurde als SnO_2 nach Abrauchen mit konz. HNO_3 gravimetrisch bestimmt. Antimon wurde nach Reduktion zu Sb(III) jodometrisch ¹³⁶⁾ mit n/10 Jodlösung titriert, Eisen nach Reduktion zu Fe(II) mit n/10 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung ¹³⁷⁾.

Die Bestimmung von Natrium erfolgte mit einem Flammenphotometer "Eppendorf" der Firma Netheler und Hinz GmbH, Hamburg.

136) G. O. Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 8. Aufl., S. Hirzel-Verlag, Leipzig 1966, S. 199.

137) G. Jander, K. F. Jahr u. H. Knoll, Massanalyse, 10. Aufl., Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1963, S. 80.

Chlor und Jod wurden nach der Methode von Petuchov und Guseva ¹³⁸⁾ aufgeschlossen und mit n/10 Silbernitratlösung potentiometrisch bestimmt. Die Analyse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte nach den Methoden der Mikroanalyse.

II) Darstellung der Ausgangsverbindungen

Pentaerythrittetrabromid ²⁴⁾ wurde gemäß den Literaturangaben hergestellt, ebenso Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan ⁴⁾. Zinn(IV)chlorid und Antimon(V)chlorid wurden als hochreine Präparate Ampullen der Firma Merck entnommen. Tetrakis(diphenylphosphorylmethyl)methan ⁵⁶⁾ wurde über eine Zellosesäule gereinigt. Phosgen aus der Stahlflasche (BASF, Ludwigshafen) wurde beim Durchleiten durch eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 getrocknet. Sämtliche verwendeten Reagentien wie $SnCl_4$, $SbCl_5$ und $FeCl_3$ müssen völlig wasserfrei vorliegen und dementsprechend gehandhabt werden. Bei allen Reaktionen in flüss. Ammoniak ist es unerlässlich, das handelsübliche Gas sorgfältig über Natrium vorzutrocknen. Triphenylphosphin wurde freundlicherweise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt. Sämtliche Lösungs- und Fällungsmittel waren sorgfältig absolutiert, destilliert und stickstoff- bzw. argongesättigt.

138) G. G. Petuchov u. T. V. Guseva, Z. analyt. Chem. 208, 375 (1965).

III) Beschreibung der Versuche

1) Die Darstellung von Tetrakis(natriumphenylphosphino- methyl)methan-4-Tetrahydrofuran C $\left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_4$

Man kondensiert auf 4,0 g (5 mmol) $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_4$ und 920 mg (40 mg-Atom) Natrium etwa 1 l über Natrium vorge-trocknetes Ammoniak unter starkem Rühren bei -50° in Argon-atmosphäre. Als Apparatur dient ein Dreihalskolben von 2 Litern Rauminhalt, der mit Metallrührer und Gaseinlei-tungsrohr versehen ist. Das bei dieser Reaktion gebildete Phenylnatrium erleidet Ammonolyse zu Natriumamid und Benzol ³⁸⁾. Nach ca. 15 Stdn. gibt man zu der Reaktionslösung 1,59 g (16,3 mmol) NH_4Br . Dabei erfolgt Zersetzung des entstan- denen Natriumamids zu Natriumbromid und Ammoniak. Die nun- mehr klare, tiefrote Ammoniaklösung wird weitere 2 Stdn. gerührt und schließlich das Ammoniak bei Raumtemperatur abgedampft. Das entstandene Tetrakis(natriumphenylphosphino- methyl)methan wird in 200 ml argongesättigtem Tetrahydro- furan aufgenommen. Das bei der Reaktion anfallende NaBr setzt sich dabei langsam ab. Durch Animpfen mit NaBr-Kri- stallen kann die Separation wesentlich beschleunigt werden. Nach eintägigem Stehen dekantiert und filtriert (G 4) man die überstehende, orangerote Lösung vorsichtig ab. Sie ist sofort für Umsetzungen verwendbar. Soll jedoch die Substanz in fester Form isoliert werden, so fällt man sie aus der eingeeengten THF-Lösung zweckmäßig mit 50 ml argongesätt. Petroleumbenzin (p.a.) aus. Die Verwendung von handelsüb-

lichem Petroläther anstelle des p.a. Petroleumbenzins ist aus Reinheitsgründen nicht zu empfehlen. Das Reaktionsprodukt ist nach dem Trocknen i. Hochvak. leuchtend gelb gefärbt und enthält, wie Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen, 4 Mol Kristall-THF. Die Verbindung ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und nur unter Argonatmosphäre einige Tage haltbar. An der Luft entstehen unter Rauchentwicklung zuerst rote, dann braunschwarze Produkte. $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Na}\cdot\text{THF}]_4$ ist leicht löslich in THF und CH_2Cl_2 , löslich in Alkohol, etwas löslich in Benzol, unlöslich in Cyclohexan, Petroläther und n-Heptan. Die Ausbeute beträgt ca. 90 %.



Ber. P 14,00 Na 10,45

Gef. P 13,90 Na 10,30

Leitfähigkeit in THF (20°),

$$\mu = 0,50 \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \right],$$

$$\nu = 0,82 \cdot 10^3 \left[\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \right].$$

2) Die Umsetzung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Na}\cdot\text{THF}]_4$ mit Schwefelkohlenstoff (Molverhältnis 1 : 4) bei 60° in Argonatmosphäre

4,0 g (5 mmol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ und 920 mg (40 mg-Atom) Natrium werden bei -50° in flüss. Ammoniak zur Umsetzung gebracht (s. Beschreibung unter III, 1) und das Tetra-

$\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Na}\cdot\text{THF}]_4$ zweimal mit THF/
 Petroleumbenzin umgefällt. Man erhält 2,25 g (3,8 mMol)
 $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Na}\cdot\text{THF}]_4$. Das anschließend in etwa 40 ml THF
 gelöste Tetranatriumorganotetraphosphid wird auf 60° er-
 wärmt und tropfenweise mit überschüssigem, argongesättigtem
 CS_2 (2 g = 26,3 mMol), gelöst in 10 ml THF, zusammengegeben.
 Die Farbe der Lösung ändert sich dabei spontan von orange
 nach dunkelrot. Diese klare Lösung wird i. Vak. bei Raum-
 temperatur auf 1/3 ihres Volumens eingeeengt und mit ca. 50 ml
 Petroläther eine beigefarbene Verbindung ausgefällt. Nach drei-
 maligem Waschen mit jeweils 20 ml Petroläther und Trocknen
 i. Hochvak. erhält man 2,65 g (2,95 mMol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CSS}^\ominus\text{Na}^\oplus]_4$.
 Das entspricht einer Ausbeute von 78 %. Die Substanz schmilzt
 ab 210° unter Zersetzung und Braunfärbung. Sie ist in DMF,
 Aceton, Acetonitril, DMSO und THF leicht löslich, in halo-
 genierten Kohlenwasserstoffen mäßig bis schwer löslich,
 sowie unlöslich in Petroleumbenzin und n-Heptan.



Ber. C 41,60 H 2,94 Na 9,65 P 13,00 S 26,70

Gef. C 41,88 H 4,98 Na 10,20 P 12,43 S 27,43 N 3,10

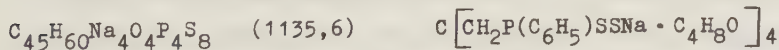
Leitfähigkeit in DMF (20°),

$$\mu = 234,5 \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \right],$$

$$\nu = 1,38 \cdot 10^3 \left[\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \right].$$

3) Die Umsetzung von C $\left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Na} \cdot \text{THF} \right]_4$ mit elementarem Schwefel

Man bereitet auf dem unter III, 1) beschriebenen Wege eine Lösung von 415 mg (0,70 mmol) $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Na} \cdot \text{THF} \right]_4$ in 20 ml argongesätt. Tetrahydrofuran und gibt dazu in kleinen Anteilen bei Raumtemperatur 180 mg (5,61 mg-Atom) elementaren Schwefel. Die Lösung ändert dabei ihre anfangs orangerote Farbe nach tiefbraun. Der Schwefel wird im Laufe der Zugabe fast momentan gelöst; der exotherme Charakter der Reaktion gibt sich an einer bemerkenswerten Temperaturerhöhung der Lösung um etwa 15° zu erkennen. Nach der stöchiometrischen Umsetzung und vollständigen Lösung allen Schwefels, ist die Lösung in der Durchsicht tiefrot, in der Aufsicht grün gefärbt. Man rührt weitere 25 Std. bei Raumtemperatur, engt dann bei 20° die Lösung auf $1/3$ ihres Volumens ein und versetzt mit 50 ml Petroläther. Es fällt eine gelbe Substanz aus, die filtriert, ca. 3 - 5 Mal mit je 10 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 550 mg (92 %). $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SSNa} \cdot \text{THF} \right]_4$ ist leicht löslich in THF, DMF, DMSO; in Aceton mit blauer Farbe, die beim Stehen an der Luft in blaugrün umschlägt, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther. Schmp. 170° .



Ber.	C 47,53	H 5,28	Na 8,09	P 10,92	S 22,53
Gef.	C 47,67	H 4,75	Na 7,76	P 10,68	S 22,80

Mol.-Gew. 770 (osmometr. in THF)

Leitfähigkeit in DMF (20°),

$$\mu = 143,8 \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \right],$$

$$v = 1,65 \cdot 10^3 \left[\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \right].$$

4) Die Umsetzung von $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Na} \cdot \text{THF} \right]_4$ mit Methyljodid

Man isoliert, wie unter III, 1) beschrieben, 1,5 g (1,70 mmol)

$\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Na} \cdot \text{THF} \right]_4$ durch Ausfällen mit 100 ml argongesätt.

Petroleumbenzin aus der orangeroten THF-Lösung. Die Verbin-

dung wird durch einmaliges Umfällen aus THF/Petroleumbenzin

gereinigt, mit 30 ml Petroleumbenzin gewaschen und i. Hoch-

vak. getrocknet. Hierauf wird sie mit 30 ml argongesätt.

Benzol aufgenommen und unter Rühren ein Überschuß (ca. 2 ml)

frisch destillierten, argongesättigten Methyljodids zu der

tiefgelben Suspension gegeben. Dabei erfolgt momentane Ent-

färbung der Lösung. Mit wachsendem Fortschreiten der Reaktion

entsteht eine dichte Fällung von $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2 \right]_4 \text{J}_4$ und

freigesetztem NaJ. Bei Raumtemperatur wird mindestens 12 Stdn.

gerührt und hierauf der gesamte farblose Niederschlag abfil-

triert (G 3 Fritte). Man wäscht diesen dreimal gründlich

mit je 20 ml Petroläther und trocknet i. Hochvak.

Um $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2 \right]_4 \text{J}_4$ von beigemengtem NaJ zu befreien,

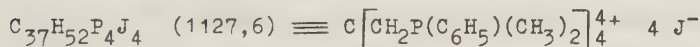
suspendiert man den gesamten Niederschlag in 100 ml CH_2Cl_2 .

Infolge der sehr geringen Löslichkeit von $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2 \right]_4 \text{J}_4$ in Methylenchlorid, filtriert man frühestens nach zwei Tagen.

Das Filtrat wird auf 15 ml Lösungsvolumen eingeeengt und mit 50 ml Petroläther versetzt. Man erhält eine flockige Fällung, die dreimal mit je 10 ml Petroläther gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet wird. In DMF und DMSO ist $C[CH_2P(C_6H_5)(CH_3)_2]_4J_4$ gut löslich, in CH_2Cl_2 mäßig löslich und in $CHCl_3$, CH_3CN , Aceton, Benzol und Kohlenwasserstoffen unlöslich. Schmp. 155° .

Die Umsetzung ist vollständig, wie die analytische Bestimmung des entstehenden NaJ aus wässr. Lösung zeigt:

Einwaage: 1,5 g (1,70 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)Na \cdot THF]_4$; 2,5 ml (39,9 mmol) CH_3J (Überschuß); NaJ-Fällung, berechnet: 1,022 g NaJ; gefunden: 1,010 g NaJ.



Ber. C 39,71 H 3,75 P 11,09 J 45,43

Gef. C 39,61 H 4,93 P 10,64 J 45,28

Leitfähigkeit in DMF (20°),

$$\mu = 294,9 \quad [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}] ,$$

$$\nu = 0,52 \cdot 10^3 \quad [l \cdot Mol^{-1}] .$$

5) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)Na]_4$ mit Ammoniumbromid
(Molverhältnis 1 : 4)

Man setzt 4,0 g (5 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ mit 920 mg (40 mg-Atom) Natrium bei -50° in 0,5 l flüss. Ammoniak (Argonschutzgasatmosphäre) unter starkem Rühren um und gibt nach 15 Stdn. 3,2 g (32,6 mmol) NH_4Br zu. Die tiefrote Lösung von $C[CH_2P(C_6H_5)Na]_4$ in flüss. Ammoniak wird dabei momentan entfärbt. Das entstandene $C[CH_2P(C_6H_5)H]_4$ fällt,

da in flüss. Ammoniak nicht löslich, als flockiger Niederschlag aus. Man dampft das Lösungsmittel Ammoniak bei Raumtemperatur nach zweistündigem Rühren ab und nimmt den farblosen Rückstand mit 100 ml argongesätt. Benzol auf. Zur besseren Separation der benzolischen Phase von NaBr und eventuell überschüssigem NH_4Br , empfiehlt sich der Zusatz einiger grober NaBr-Kristalle. Läßt man die benzolische Lösung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}]_4$ 12 Std. bei Raumtemperatur stehen, so kann die überstehende Lösung vom NaBr-Bodensatz dekantiert und filtriert werden. Die Umsetzung ist vollständig, wie die flammenphotometrische Natriumbestimmung des ausgeschiedenen NaBr (Auswaage: 4,09 g) zeigt. Die benzolische Lösung des tetrasekundären Phosphins $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}]_4$ ist für weitere Umsetzungen sofort verwendbar. Will man jedoch die Substanz selbst isolieren, so zieht man bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur (max. 25°) das Lösungsmittel Benzol bis zur Substanztrockene i. Hochvak. ab. $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}]_4$ ist eine farblose, oxidationsempfindliche Substanz mit typischem Phosphingeruch. Schmp. 63° . Sie ist leicht löslich in Äther, Benzol, THF, Aceton und CHCl_3 ; sie ist unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und zeigt keine Leitfähigkeit.



Ber. C 69,04 H 6,34 P 24,60

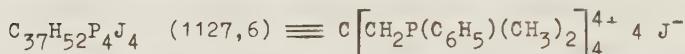
Gef. C 71,11 H 6,64 P 23,76

Mol.-Gew. 553 (osmometr. in CHCl_3)

6) Die Umsetzung von $C[CH_2P(C_6H_5)H]_4$ mit Methyljodid

Aus 1,3 g (1,60 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ und 340 mg (14,7 mg-Atom) Natrium wird, wie unter III,5) beschrieben, in 0,5 l flüss. Ammoniak und darauffolgender Umsetzung des gebildeten $C[CH_2P(C_6H_5)Na]_4$ mit 1,3 g (13,2 mmol) NH_4Br , eine benzolische Lösung von ca. 800 mg (1,58 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)H]_4$ dargestellt. In diese klare, farblose Lösung (Volumen ca. 40 ml) gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur frisch destilliertes, argongesätt. Methyljodid im Überschuß (etwa 2,0 ml = 31,9 mmol). Die zunächst klare Lösung beginnt sich nach 10 Minuten einzutrüben; nach 20 Minuten ist die Lösung bereits von dichtem, farblosem Niederschlag durchsetzt, zu dessen vollständiger Ausscheidung man weitere 12 Std. bei Raumtemperatur rührt. Anschließend wird filtriert (G 3), dreimal mit je 20 ml Petroläther gewaschen und die Substanz $C[CH_2P(C_6H_5)(CH_3)_2]_4 J_4$ i. Hochvak. getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,65 g (1,46 mmol), d.h. die Umsetzung ist quantitativ. Die Verbindung enthält, wie IR- und Massenspektren zeigen, keine PH-Gruppen mehr. Aus diesen Ergebnissen muß geschlossen werden, daß bei der Methylierung Jodwasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Die Prüfung hierauf erfolgt in der Weise, daß die benzolische Lösungsphase, d.h. das Filtrat, mit 20 ml destilliertem Wasser versetzt und gründlich durchmischt wird. Nach der Trennung der beiden flüssigen Phasen wird die leichtere, benzolische abdekantiert und die wässrige Phase mit der Pipette aufgenommen. Die Bildung von Jodwasserstoffsäure im wässrigen Auszug gibt sich in dessen deutlich sauren Charakter (pH 3-3,5) zu erkennen. Oxidation der Jod-

wasserstoffsäure und anschließendes ausschütteln mit Chloroform verläuft zwar positiv, d.h. die CHCl_3 -Phase färbt sich violett, indessen ist diese Reaktion hier nicht als Beweis für das Vorhandensein von HJ zu verwenden, da auch ein Methyljodid-Wasser-Gemisch (dann allerdings bei konstantbleibendem pH-Wert) diese Reaktion zeigt. $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]_4\text{J}_4$ ist im übrigen identisch mit der unter III, 4) beschriebenen Verbindung, d.h. löslich in DMSO, DMF und etwas in CH_2Cl_2 ; unlöslich in CH_3CN , CHCl_3 , Aceton, Benzol und Petroläther. Schmp. 155° .



Ber. P 11,09 J 45,43

Gef. P 10,80 J 45,00

Leitfähigkeit in DMF (20°),

$$\mu = 278,3 \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \right],$$

$$\nu = 0,71 \cdot 10^3 \left[\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \right].$$

7) Die Darstellung von $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$

In ca. 40 ml abs. Methylenchlorid löst man 3,7 g (4,57 mmol) $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$. Das Reaktionsgefäß, welches mit Gaseinleitungsrohr und Ventil versehen ist, wird in einer Eis/Kochsalzmischung gut gekühlt und ein schwacher $COCl_2$ -Strom (2⁺ Blasen/sec.) durch die klare, farblose Lösung geleitet. Nach etwa 10 Minuten nimmt die Lösung einen gelben Farbton an, der sich allmählich vertieft. Nach etwa 30 Minuten kann man die Reaktionslösung dem Kältebad entnehmen und die weitere Chlorierung bei Raumtemperatur durchführen; der exotherme Charakter der Reaktion läßt deutlich nach. Das Ende der Umsetzung gibt sich nach etwa 45 Minuten an der intensiv gelben Lösungsfarbe zu erkennen. Man rührt zweckmäßig bei Raumtemperatur noch weitere 5 Std. zur Vervollständigung der Umsetzung. Die Ausbeute beträgt 5,0 g (4,57 mmol) $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$, d.h. 100 %.

Die im folgenden u.a. beschriebenen Versuche mit dem auf diese Weise dargestellten Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-oktachlorid werden so durchgeführt, daß jeweils eine bestimmte Volummenge (z.B. 10 ml) der Methylenchloridlösung von $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$ unter Stickstoff in hochschmelzende Einschlußrohre gegeben wird. Hierauf wird das gesamte Lösungsmittel abgezogen (bei 20°), der Inhalt des Einschlußrohres ausgewogen und mit Acetonitril aufgenommen (20 ml Lösungsvolumen).

8) Die Darstellung von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 FeCl_3$

570 mg (0,65 mMol) $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$ werden in 20 ml abs. Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur mit der Lösung von 210 mg (1,30 mMol) wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in 5 ml CH_3CN unter Rühren versetzt. Die zunächst klare, gelbe Lösung wird anschließend noch 2 Stdn. bei 80° weitergerührt. Dabei nimmt sie allmählich eine braungrüne Färbung an. Nach dem Abkühlen wird das gesamte Lösungsmittel i. Hochvak. bei 20° bis zur Substanztrockene abgezogen. Der Rückstand wird mit 40 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und von geringen Verunreinigungen mittels einer G 4 Fritte abfiltriert. Das nunmehr gelbgrüne Filtrat wird auf 10 ml Lösungsvolumen bei Raumtemperatur eingeengt und mit 70 ml Petroläther versetzt. Die dabei ausfallende, gelbgrüne Verbindung $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 FeCl_3$ wird abfiltriert, mehrmals mit je 10 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die Verbindung ist in DMSO, DMF, CH_3CN , Nitrobenzol, Aceton und CH_2Cl_2 gut löslich; in Äther und Petroläther nahezu unlöslich. Schmp. ab 200° unter Zersetzung und Braunfärbung. Die Ausbeute beträgt 500 mg (0,41 mMol), d.h. 64 %.

$C_{53}H_{48}Cl_6Fe_2O_4P_4$ (1196,4)

Ber. C 53,17 H 4,01 Cl 17,72 Fe 9,36 P 10,36

Gef. C 52,63 H 3,84 Cl 17,85 Fe 9,54 P 9,87

Leitfähigkeit in Nitrobenzol (20°),

$\mu = 54,0 [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}]$,

$\nu = 3,83 \cdot 10^3 [l \cdot Mol^{-1}]$.

Leitfähigkeit in DMF (20°),

$$\mu = 110,3 \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \right],$$

$$\nu = 1,40 \cdot 10^3 \left[\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \right];$$

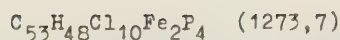
in CH₃CN (20°),

$$\mu = 247 \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \right],$$

$$\nu = 1,57 \cdot 10^3 \left[\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \right].$$

9) Die Darstellung von $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2 \right]_2 \text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_2^{2+} 2 \left[\text{FeCl}_4 \right]^-$

Eine Lösung von 720 mg (0,65 mMol) $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_4$ in 20 ml CH₃CN wird bei Raumtemperatur mit der Lösung von 210 mg (1,3 mMol) wasserfreiem FeCl₃, gelöst in 5 ml CH₃CN, versetzt. Das hierzu verwendete Einschlußrohr wird anschließend i. Hochvak. abgeschmolzen. Nach dem Auftauen und Umschütteln entsteht eine gelbe, klare Lösung. Man bewahrt die Reaktionslösung etwa 20 Tage bei Raumtemperatur auf und entfernt dann i. Hochvak. bei Raumtemperatur das Lösungsmittel bis zur Substanzrockene. Der verbleibende Rückstand wird mit 10 ml frisch destilliertem Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung filtriert (G 4) und mit 70 ml Petroläther versetzt. Die dabei ausfallende, gelbe Verbindung der Formel $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2 \right]_2 \text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_2^{2+} 2 \left[\text{FeCl}_4 \right]^-$ wird dreimal mit je 10 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Sie ist leicht löslich in DMSO, DMF, Nitrobenzol, Aceton und CH₂Cl₂; unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther. Die Verbindung schmilzt bei 160° und ist sehr hydrolyseempfindlich. Die Ausbeute beträgt 800 mg (0,62 mMol), d.h. 84 %.



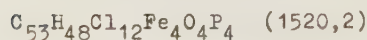
Ber. C 50,00 H 3,76 Cl 27,78 Fe 8,78 P 9,73

Gef. C 48,94 H 3,74 Cl 27,20 Fe 8,78 P 9,24

Leitfähigkeit in Nitrobenzol (20°), $\mu = 66,1 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$,
 $\nu = 1,52 \cdot 10^3 [\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}]$; in CH_3CN (20°), $\mu = 439 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$,
 $\nu = 1,24 \cdot 10^3 [\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1}]$.

10) Die Darstellung von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot 4 \text{FeCl}_3$

Man trägt 585 mg (0,67 mmol) $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ in 20 ml Acetonitril ein und gibt dazu unter Rühren die Lösung von 435 mg (2,70 mmol) wasserfreiem Eisen(III)chlorid in 10 ml CH_3CN . Die entstehende, rotbraune Lösung erhitzt man anschließend etwa 3 Stdn. auf 90° . Nach dem Abkühlen wird filtriert (G 4) und dem klaren Filtrat i. Hochvak. bei Raumtemperatur das gesamte Acetonitril entzogen. Es hinterbleibt ein braungrüner Rückstand. Man wäscht diesen zweckmäßig in der G 4 Fritte mit jeweils 10 ml Methylenchlorid solange aus, bis das CH_2Cl_2 farblos abläuft. Man erhält die gelbe Verbindung $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot 4 \text{FeCl}_3$, die i. Hochvak. getrocknet wird. Sie ist leicht löslich in DMSO, DMF, CH_3CN , Nitrobenzol und Aceton; unlöslich in CH_2Cl_2 , Äther und Petroläther. Die Ausbeute beträgt 570 mg (0,37 mmol), d.h. 56 %. Schmp. ab 340° unter Zersetzung und Schwarzfärbung.



Ber. C 41,84 H 3,15 Cl 27,96 Fe 14,67 P 8,15

Gef. C 41,83 H 3,52 Cl 27,50 Fe 14,62 P 8,24

Leitfähigkeit in Nitrobenzol (20°),

$$\mu = 110,6 \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \right] ,$$

$$\nu = 2,0 \cdot 10^3 \left[\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \right] ;$$

Leitfähigkeit in DMF (20°),

$$\mu = 196,2 \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \right] ,$$

$$\nu = 1,33 \cdot 10^3 \left[\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \right] ;$$

Leitfähigkeit in CH₃CN (20°),

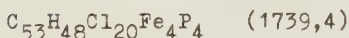
$$\mu = 587,0 \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \right] ,$$

$$\nu = 1,66 \cdot 10^3 \left[\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \right] .$$

11) Die Darstellung von $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_4^{4+} \text{ } 4 \left[\text{FeCl}_4 \right]^-$

645 mg (0,59 mmol) $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_4$, gelöst in 20 ml CH₃CN, werden mit einer Lösung von 390 mg (2,40 mmol) wasserfreiem FeCl₃ in 15 ml Acetonitril bei 20° vereinigt. Die Lösung im Einschlußrohr zeigt zunächst einen orangefarbenen Farbton, der sich während der Reaktionsdauer (zweckmäßig 20 Tage bei 20°) nach reinem Gelb aufhellt. Die Lösung wird dann durch eine G 4 Fritte filtriert und das Lösungsmittel Acetonitril bei 60° bis zur Substanztrockene abgezogen. Beim anschließenden Versetzen des gelbbraunen Rückstandes mit 30 ml CH₂Cl₂ tritt zunächst völlige Lösung ein. Nach etwa 15 Minuten scheidet sich in zunehmendem Maße eine gelbe, grobe Fällung aus. Zwei Stdn. später kann abfiltriert und der Niederschlag gründlich mit jeweils 15 ml CH₂Cl₂ gewaschen werden, bis das Filtrat farblos abläuft. Die Ausbeute beträgt 670 mg (0,38 mmol), d.h. 65 %. Die i. Hochvak. getrocknete Verbindung $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_4^{4+} \text{ } 4 \left[\text{FeCl}_4 \right]^-$ ist gelb und sehr hydrolyseempfindlich. Schmp. 155°.

Sie ist leicht löslich in DMSO, DMF, CH_3CN und Nitrobenzol; nahezu unlöslich in CH_2Cl_2 , Äther und Petroläther.



Ber. C 36,55 H 2,75 Cl 40,68 Fe 12,87 P 7,12

Gef. C 36,78 H 2,84 Cl 40,44 Fe 12,85 P 7,00

Leitfähigkeit in Nitrobenzol (20°),

$$\mu = 114,9 \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \right],$$

$$\nu = 1,05 \cdot 10^3 \left[\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \right];$$

Leitfähigkeit in CH_3CN (20°),

$$\mu = 725,8 \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \right],$$

$$\nu = 1,21 \cdot 10^3 \left[\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \right].$$

12) Die Darstellung von $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_4 \cdot 2 \text{SnCl}_4$

Bei Raumtemperatur gibt man die Lösung von 460 mg (0,52 mmol)

$\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_4$ in 20 ml Methylenchlorid mit einer Lösung

von 275 mg = 0,12 ml (1,05 mmol) Zinn(IV)chlorid

($\rho_{\text{SnCl}_4} = 2,21 \text{ g/cm}^3$) in 10 ml CH_2Cl_2 unter Rühren zusammen. Dabei entsteht eine klare, farblose Lösung. Das

Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler wird anschließend in ein

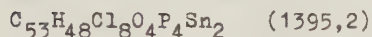
vorbereitetes Ölbad von 80° gegeben. Dabei scheidet sich

bereits nach ca. 20 Minuten ein feinkristalliner, farbloser

Niederschlag aus. Man rührt weitere 2 Std. bei dieser Temperatur,

filtriert nach dem Abkühlen (G 3) und wäscht die

Fällung dreimal mit je 10 ml Methylenchlorid. Nach dem Trocknen i. Hochvak. erhält man 390 mg $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 SnCl_4$ (0,27 mmol), d.h. 53 % Ausbeute. Die Verbindung löst sich in Nitrobenzol; sie ist nicht löslich in Aceton, CH_2Cl_2 , CH_3CN . Schmp. ab 355° unter Dunkelfärbung



Ber. C 45,68 H 3,44 Cl 20,35 P 8,90 Sn 17,02

Gef. C 47,25 H 3,32 Cl 19,82 P 8,44 Sn 18,30

Leitfähigkeit in Nitrobenzol (20°),

$$\mu = 3,20 [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}] ,$$

$$\nu = 1,60 \cdot 10^3 [l \cdot Mol^{-1}] ;$$

Leitfähigkeit in DMF (20°),

$$\mu = 9,35 [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}] ,$$

$$\nu = 0,76 \cdot 10^3 [l \cdot Mol^{-1}] ;$$

Leitfähigkeit in CH_3CN (20°),

$$\mu = 165 [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}] ,$$

$$\nu = 1,43 \cdot 10^3 [l \cdot Mol^{-1}] .$$

13) Die Darstellung von $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 SnCl_4$

In einem Einschlußrohr löst man 950 mg (0,8 mmol)

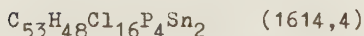
$C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$ in 20 ml Acetonitril und gibt dazu

bei Raumtemperatur die Lösung von 500 mg = 0,25 ml (1,9 mmol)

Zinn(IV)chlorid ($\rho_{SnCl_4} = 2,21 g/cm^3$) in 5 ml CH_3CN .

Der beim Eintropfen zunächst entstehende, farblose

Niederschlag löst sich beim Umschütteln völlig. Es entsteht eine klare, blaßgelbe Lösung. Man läßt 3 Wochen bei 20° reagieren, in deren Verlauf die Lösung zitronengelbe Färbung annimmt. Durch Abziehen des Lösungsmittels bei ca. 60° bis zur Substanzrockene, erhält man die leuchtend gelbe Verbindung $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 SnCl_4$. Sie ist nach dreimaligem Waschen mit jeweils 20 ml Petroläther und anschließendem Trocknen i. Hochvak. analysenrein. Die Ausbeute beträgt 1,31 g (0,8 mmol), entsprechend 90,3 %. Schmp. 163°. $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4 \cdot 2 SnCl_4$ ist leicht löslich in DMSO, DMF und CH_3CN ; bildet in CH_2Cl_2 eine Emulsion und ist unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther.



Ber.	C 39,47	H 2,97	Cl 35,13	P 7,69	Sn 14,71
Gef.	C 40,02	H 1,96	Cl 33,68	P 7,76	Sn 14,00

Leitfähigkeit in Nitrobenzol (20°),

$$\mu = 16,5 \left[\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1} \right],$$

$$\nu = 2,62 \cdot 10^3 \left[l \cdot Mol^{-1} \right].$$

Leitfähigkeit in CH_3CN (20°),

$$\mu = 211,7 \left[\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1} \right],$$

$$\nu = 1,87 \cdot 10^3 \left[l \cdot Mol^{-1} \right].$$

14) Die Darstellung von $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 4 SbCl_5$

Zu 260 mg (0,29 mmol) $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$, gelöst in 35 ml Methylenchlorid, gibt man bei Raumtemperatur 360 mg = 0,15 ml (1,20 mmol) Antimon(V)chlorid ($\rho_{SbCl_5} = 2,35 \text{ g/cm}^3$), in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die farblose, klare Reaktionsmischung wird 3 Stdn. zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Sie färbt sich allmählich gelbbraun, bleibt aber klar. Nach dem Abkühlen und Einengen des Lösungsvolumens bei Raumtemperatur auf 10 ml, wird mit 50 ml Petroläther versetzt. Dabei erhält man das Reaktionsprodukt $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 4 SbCl_5$ als graue Fällung. Man wäscht dreimal mit jeweils 10 ml Petroläther und trocknet die Substanz i. Hochvak. Sie ist leicht löslich in DMSO, DMF, CH_3CN , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ und Aceton; praktisch unlöslich in Äther und Petroläther. Die Ausbeute beträgt 450 mg (0,21 mmol), entsprechend 72,5 %. Schmp. ab 170° unter Zers. und Braunfärbung.

$C_{53}H_{48}Cl_{20}O_4P_4Sb_4$ (2066,8)

Ber. C 30,77 H 2,32 Cl 34,25 P 5,99 Sb 23,56

Gef. C 30,77 H 2,69 Cl 33,56 P 6,26 Sb 23,10

Leitfähigkeit in Nitrobenzol (20°), in CH_3CN (20°),

$\mu = 75,4 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$,

$\nu = 6,58 \cdot 10^3 [1 \cdot \text{Mol}^{-1}]$.

$\mu = 489 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$,

$\nu = 2,13 \cdot 10^3 [1 \cdot \text{Mol}^{-1}]$.

Leitfähigkeit in DMF (20°), $\mu = 174,8 [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}]$,

$\nu = 0,94 \cdot 10^3 [1 \cdot \text{Mol}^{-1}]$.

15) Die Darstellung von $C[CH_2P(Cl)(C_6H_5)_2]_4^{4+} [SbCl_6]^-$

Zu 1,25 g (1,14 mmol) $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$, die man in 20 ml CH_3CN löst, gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 1,5 g = 0,65 ml (5,0 mmol) Antimon(V)chlorid ($\rho_{SbCl_5} = 2,35 \text{ g/cm}^3$) in 5 ml Acetonitril. Im Einschlußrohr läßt man die gelbbraune Lösung etwa 20 Tage bei Raumtemperatur reagieren. Nach dieser Zeit wird die Lösung von geringen Verunreinigungen abfiltriert (G 4) und i. Hochvak. alles Lösungsmittel samt überschüssigem $SbCl_5$ abgezogen. Die zurückbleibende, beigefarbene Substanz $C[CH_2P(Cl)(C_6H_5)_2]_4^{4+} [SbCl_6]^-$ wird dreimal mit jeweils 20 ml Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die feuchtigkeitsempfindliche Verbindung ist sehr gut löslich in DMSO, DMF, CH_3CN , Nitrobenzol und Aceton; in CH_2Cl_2 entsteht eine ölige Emulsion. Die Substanz ist unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther. Schmp. 127° . Die Ausbeute beträgt 2,55 g (1,11 mmol) d.h. 94 %.

$C_{53}H_{48}Cl_{28}P_4Sb_4$ (2286,0)

Ber. C 27,82 H 2,09 Cl 43,35 P 5,42 Sb 21,30

Gef. C 25,22 H 2,12 Cl 43,30 P 5,02 Sb 21,04

Leitfähigkeit in Nitrobenzol (20°),

in CH_3CN (20°),

$\mu = 126,6 \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \right],$

$\mu = 736,4 \left[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1} \right],$

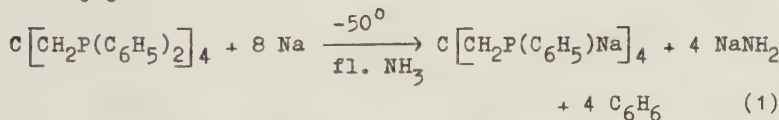
$\nu = 1,02 \cdot 10^3 \left[1 \cdot \text{Mol}^{-1} \right].$

$\nu = 1,61 \cdot 10^3 \left[1 \cdot \text{Mol}^{-1} \right].$

C) Z U S A M M E N F A S S U N G

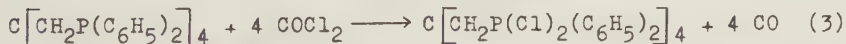
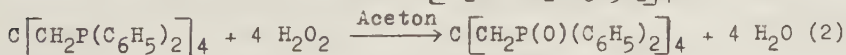
=====

Das Organotetraphosphin $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ wird mit Natriummetall in flüss. Ammoniak gespalten. Unter dem ammonolytischen Einfluß des Lösungsmittels entsteht hierbei entsprechend Gl. (1) das Tetraphosphid $C[CH_2P(C_6H_5)Na]_4$, $NaNH_2$ und C_6H_6 .



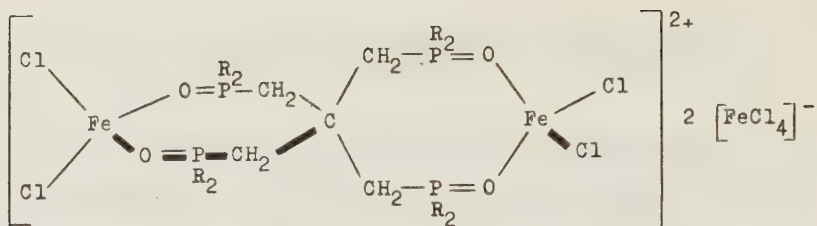
Aus Tetrahydrofuran läßt sich $C[CH_2P(C_6H_5)Na]_4$ mit 4 Mol Kristall-THF isolieren: $C[CH_2P(C_6H_5)Na \cdot THF]_4$. Sein Reaktionsverhalten gegenüber CS_2 , elementarem Schwefel, CH_3J und NH_4Br wird beschrieben.

Mit H_2O_2 setzt sich $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$ in Aceton zu $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4$ entsprechend Gl. (2) um; mit Phosgen bildet es gemäß Gleichung (3) $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4$.

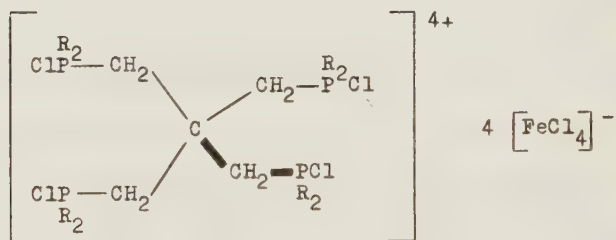


Beide können als Komplexbildner für sog. "harte Säuren" verwendet werden. Abgestuft nach "hartem Säurecharakter" wurden sie mit $FeCl_3$, $SnCl_4$ und $SbCl_5$ umgesetzt.

Unter anderem konnten z.B. $C[CH_2P(O)(C_6H_5)_2]_4 \cdot 4 FeCl_3$ (I) und $C[CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2]_4 \cdot 4 FeCl_3$ (II) dargestellt werden.

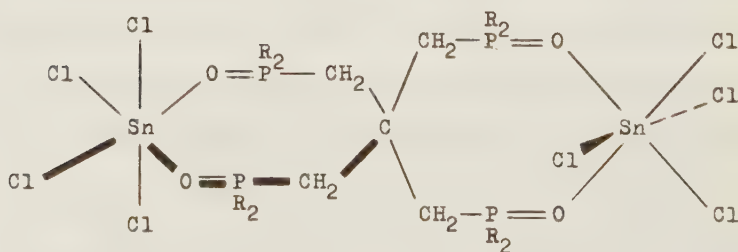


(I)

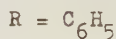


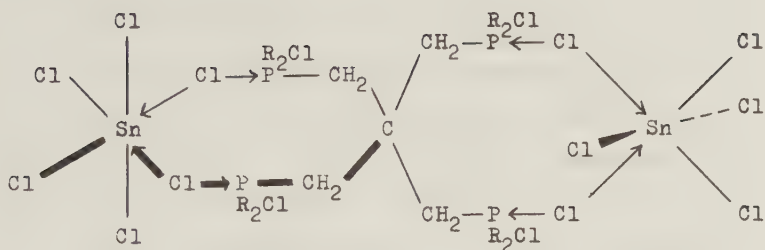
(II)

Mit SnCl_4 wurden die Komplexe $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_4 \cdot 2 \text{SnCl}_4$ (III) und $\text{C} \left[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \right]_4 \cdot 2 \text{SnCl}_4$ (IV) erhalten.



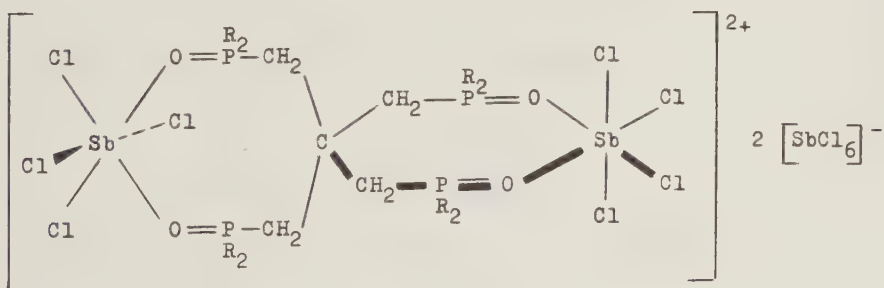
(III)



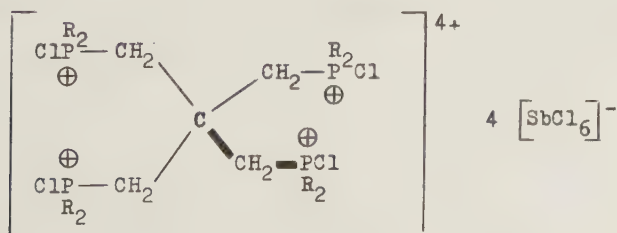


(IV)

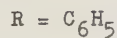
Mit SbCl_5 setzen sich $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ und $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ zu $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot 4 \text{ SbCl}_5$ (V) und $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot 4 \text{ SbCl}_5$ (VI) um.



(V)



(VI)



Bemerkenswert erscheint, daß in der Mehrzahl der Fälle mit $C \left[\overline{CH_2P(O)(C_6H_5)_2} \right]_4$ ionogene und nicht Neutralkomplexe gebildet werden. Den Erwartungen entsprechend, bildet $C \left[\overline{CH_2P(Cl)_2(C_6H_5)_2} \right]_4$ mit $FeCl_3$ und $SbCl_5$ salzartige Komplexe. Es überrascht jedoch, daß es sich mit $SnCl_4$ zu einem Nichtelektrolyten umsetzt.

Die Strukturen der neuen Verbindungen werden an Hand von Molekulargewichtsbestimmungen, Leitfähigkeitsmessungen, IR-, 1H -NMR-, Mößbauer- und Massenspektren diskutiert.

L E B E N S L A U F

Manfred Thierling,

geboren am 22. März 1944 in Danzig-Langfuhr

als Sohn des Gartenmeisters Otto Thierling

und seiner Ehefrau Marie, geb. Körner.

Seit dem 29. Dezember 1971 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1950 - 1954 Volksschule in Altenfurt b. Nürnberg

1954 - 1963 Wirtschaftsgymnasium in Nürnberg

Reifezeugnis dieser Schule vom 17. Juli 1963.

Vom Wintersemester 1963/64 ab Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 29. Juni 1966

Diplomchemiker-Hauptexamen am 3. September 1969

Diplomarbeit vom Januar 1969 bis September 1969:

"Über die Fixierung von molekularem Stickstoff
in einem organischen Chelatsystem."

Vom 1. März 1969 bis 31. Dezember 1971 studentische bzw.
wissenschaftliche Hilfskraft, seit 1. Januar 1972

Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen
Assistenten am Institut für Anorganische Chemie II der
Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990